

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 141 618 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
25.06.2003 Patentblatt 2003/26

(51) Int Cl.7: **F17C 11/00, C01B 3/00**

(21) Anmeldenummer: **99967863.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE99/03916

(22) Anmeldetag: **02.12.1999**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/039499 (06.07.2000 Gazette 2000/27)

(54) **VORRICHTUNG ZUM SPEICHERN VON DRUCKGAS**
DEVICE FOR STORING COMPRESSED GAS
DISPOSITIF DE STOCKAGE DE GAZ COMPRIME

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT SE

• **SCHÜTZ, Walter Dr.**
D-95466 Weidenberg (DE)

(30) Priorität: **15.12.1998 DE 19859654**

(74) Vertreter: **Müller, Thomas, Dipl.-Ing.**
Patentanwalt
Vollmannstrasse 40
81927 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(73) Patentinhaber: **MANNESMANN**
Aktiengesellschaft
40213 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-96/41745 **WO-A-97/26082**
DE-A- 3 924 776 **DE-A- 19 703 749**

(72) Erfinder:
• **KLOS, Holger Dr.**
D-76185 Karlsruhe (DE)

EP 1 141 618 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Speichern von Druckgas, insbesondere von Wasserstoff, mit wenigstens einem geschlossenen Speicherbehälter, der mindestens eine Zu- und Ableitung für das Druckgas und in seinem Innenraum ein Gasführungssystem aufweist, wobei das Gasführungssystem mit der Zu- und Ableitung für das Druckgas verbunden ist, und bei dem im Innenraum eine Feststofffüllung zum Speichern des Druckgases vorgesehen ist.

[0002] Insbesondere die Speicherung von Wasserstoff in normalen Druckbehältern bereitet große Schwierigkeiten, wenn bezogen auf das Behältervolumen eine möglichst große Füllichte erzielt werden soll.

[0003] Aus der EP-A-0 319 458 ist allgemein bekannt, daß eine wie eingangs beschriebene Vorrichtung zum Speichern von Druckgas, in der Hydrid bildende Metalllegierungen in feinteiliger Form eingefüllt sind, eine auf das Volumen bezogene hohe Speicherkapazität besitzt. Dieser Speicher hat jedoch erhebliche Nachteile, insbesondere wegen seines hohen Gesamtgewichts.

[0004] In jüngerer Zeit sind Vorschläge bekannt geworden, zur Speicherung von Gasen, insbesondere von Wasserstoff, sogenannte Carbon-Nanostrukturen zu verwenden. Ein solcher Vorschlag ist der WO 97/26082 entnehmbar. Im Hinblick auf die technische Gestaltung einer Speichervorrichtung ist lediglich ausgeführt, daß ein Speicherbehälter mit einem Wasserstoffspeicherbett versehen ist. Angaben über die Einfüllichte des Nanostrukturmaterials werden nicht gemacht.

[0005] Bei vielen Anwendungen, in denen gespeicherter Wasserstoff verwendet werden soll, kommt es darauf an, bei einem möglichst kleinen Speichervolumen und kleinem Speichergewicht der Speichervorrichtung eine möglichst große Gasmenge einspeichern zu können (möglichst hohe spezifische Speicherkapazität). Diese Forderung gilt insbesondere für mobile Anwendungen, also etwa bei Wasserstofftanks für Fahrzeuge, die mit Brennstoffzellen betrieben werden. Daher besteht ein Bedarf, die bisher erreichbare Speicherkapazität von Speichervorrichtungen für Druckgase, insbesondere Wasserstoff, weiter zu erhöhen.

[0006] Aus der WO 96/41745 ist es bekannt, Aktivkohlefasern, deren Faserdicke im Bereich von 0,1 bis 100 µm liegt, in paralleler Anordnung zueinander in einen zylindrischen Behälter aus Polypropylen zu füllen, der unter Erwärmung einem äußeren Druck zwischen 69 bar und 2758 bar ausgesetzt und unter Beibehaltung dieses Drucks anschließend abgekühlt wird. Hierdurch soll das zwischen den einzelnen Fasern liegende Volumen auf einen Anteil im Bereich von 5 bis 25% reduziert werden. Das auf diese Weise erzeugte Material wird beispielsweise verwendet zur Herstellung von elektrischen Kondensatoren, kann aber auch zur kompakten Speicherung von Erdgas, Methan, Ammoniak oder Wasserstoff verwendet werden. Aus dieser Schrift ergeben sich weder Hinweise auf eine zweckmäßige kon-

struktive Gestaltung eines Druckgasspeichers, noch auf Möglichkeiten zur Messung des Füllstands eines solchen Druckgasbehälters.

[0007] Weiterhin ist es insbesondere bei der Verwendung von Speichervorrichtungen als Treibstofftanks zwingend erforderlich, den aktuellen Füllstand der Speichervorrichtung mit Druckgas auf einfache, kostengünstige und dennoch genaue Weise bestimmen zu können. Üblicherweise erfolgt die Bestimmung der Befüllung mobiler Gastanks über die Bestimmung des Gewichts des Gastanks. Bei Flüssiggastanks ist es auch möglich, an der Außenwand des Gastanks einen in Längsrichtung des Gastanks linienartig befestigten Meßstreifen vorzusehen, der auf Temperaturänderungen im Bereich des Flüssigkeitsspiegels im Gastank infolge der Entstehung von Verdunstungskälte bei der Gasentnahme reagiert und so den aktuellen Füllstand näherungsweise optisch sichtbar macht.

[0008] Ausgehend vom genannten Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, eine Vorrichtung zum Speichern von Druckgas, d.h. von nicht verflüssigtem Gas, insbesondere Wasserstoff, bereitzustellen, bei der die im Stand der Technik beschriebenen Nachteile vermieden werden. Insbesondere soll eine Vorrichtung der eingangs genannten Art derart weitergebildet werden, daß deren spezifische Speicherkapazität deutlich erhöht wird und gleichzeitig auch eine genaue Bestimmung der aktuellen Füllmenge des Speicherbehälters möglich ist.

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Vorrichtung zum Speichern von Druckgas der eingangs genannten Art, die erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet ist, daß die Feststofffüllung eine Füllung aus Carbon-Nanostrukturen ist, daß die Carbon-Nanostrukturen zu größeren zusammenhängenden Konglomeraten verbunden sind und daß wenigstens eine Vorrichtung zum Messen des Füllstands des Druckgases im Speicherbehälter vorgesehen ist.

[0010] Der Grundgedanke der vorliegenden Erfindung ist unter anderem darin zu sehen, daß durch die aus Carbon-Nanostrukturen bestehende Feststofffüllung im Speicherbehälter eine Erhöhung der Speicherkapazität für das Druckgas erzeugt wird, indem durch die Bildung zusammenhängender Konglomerate in das vorgegebene Speichervolumen des Speicherbehälters mehr Nanostrukturmaterial eingebracht werden kann, als dies bisher durch einfaches Einfüllen der ursprünglich hergestellten Carbonteilchen mit Nanostruktur möglich war. Die Konglomerate besitzen zumindest teilweise eine deutlich höhere Dichte (Scheindichte) als eine lose Schüttung des Nanostrukturmaterials. Die erfindungsgemäße Speichervorrichtung ist sowohl für stationäre als auch für mobile Anwendungen einsetzbar. Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäße Vorrichtung für die Speicherung von gasförmigen Treibstoffen, wie beispielsweise Wasserstoff oder dergleichen.

[0011] Weiterhin wird durch die Vorrichtung zum Messen des Füllstands eine Möglichkeit geschaffen, den

Füllstand des gespeicherten Mediums messen zu können. Die gemessenen Füllstandswerte können über geeignete Anzeigemittel dargestellt werden, so daß ein Benutzer rechtzeitig die Information erhält, wann der Speicherbehälter mit Druckgas nachgefüllt werden muß.

[0012] Bevorzugte Ausführungsformen der Speichervorrichtung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0013] Vorteilhaft können zwei oder mehr Speicherbehälter vorgesehen sein. Dabei kann die Anzahl der verwendeten Speicherbehälter je nach Anwendungsfall und Bedarf beliebig variiert werden. Die einzelnen Speicherbehälter können vorteilhaft untereinander verbunden sein, so daß nur eine einzige Zu- bzw. Ableitung für die gesamte Speichervorrichtung erforderlich ist.

[0014] Vorzugsweise kann der Speicherbehälter als Druckbehälter, insbesondere als Druckbehälter zum Speichern von Gasen mit einem Druck von kleiner oder gleich 150 bar ausgebildet sein. Dabei ist die Erfindung auf keine bestimmten Behältergeometrien oder Behältermaterialien beschränkt.

[0015] Der Speicherbehälter kann beispielsweise eine im wesentlichen zylindrische Form aufweisen. Eine solche Form ist besonders geeignet, um Druckgase mit hohen Drücken zu speichern. Allerdings sind auch andere Behältergeometrien möglich. Insbesondere bei Verwendung der Speichervorrichtung als Treibstofftank für Fahrzeuge ist es nicht immer möglich - auf Grund der im Fahrzeug zur Verfügung stehenden Einbauräume - eine zylindrische Behälterform zu verwenden. Deshalb kann der Speicherbehälter beispielsweise auch im Querschnitt ovalförmig, flach oder in Form eines Speicherkissens ausgebildet sein. Der Innenraum des Speicherbehälters kann beispielsweise, jedoch nicht ausschließlich, einen kreisförmigen Querschnitt aufweisen.

[0016] Der Speicherbehälter kann einteilig oder mehrteilig und/oder einwandig oder mehrwandig ausgebildet sein. Eine bestimmte Ausgestaltungsform des Behälters kann je nach Bedarf und Anwendungsfall individuell ausgewählt werden.

[0017] Als Behältermaterialien können beispielsweise geeignete Metalle verwendet werden. Es ist aber auch denkbar, den Speicherbehälter aus Kunststoff, der insbesondere faserverstärkt sein kann, herzustellen. Die Erfindung ist nicht auf besondere Speicherbehältermaterialien beschränkt. Wichtig ist lediglich, daß der Speicherbehälter insgesamt geeignet ist, Druckgas mit einem Betriebsdruck von vorzugsweise bis zu 150 bar zu speichern.

[0018] In weiterer Ausgestaltung kann jeweils eine separate Zuleitung und Ableitung für das Druckgas vorgesehen sein. Eine solche Ausgestaltung kann den Belade- und Entladevorgang des Speicherbehälters oder der Speichervorrichtung beschleunigen.

[0019] Vorzugsweise ist in der Zuleitung und/oder der Ableitung für das Druckgas wenigstens ein Filterelement, vorzugsweise ein Mikrofilter, vorgesehen. Durch einen solchen Filter wird das unerwünschte Austragen

von Partikeln der Feststofffüllung aus dem Speicherbehälter reduziert. Derartige Mikrofilter bestehen vorzugsweise aus wasserstoffresistenten Materialien, beispielsweise aus gasoffenen anorganischen oder organischen Polymerfolien, Keramikmaterialien, inerten gasoffenen gesinterten Stählen oder dergleichen.

[0020] In weiterer Ausgestaltung kann eine Heiz-/Kühleinrichtung für den Innenraum des Speicherbehälters und/oder die im Innenraum befindliche Feststofffüllung und/oder das gespeicherte Druckgas vorgesehen sein. Durch eine solche Heiz-/Kühleinrichtung kann im Speicherbehälter die für die Absorption beim Speichern und die Desorption beim Entladen des Druckgases in den Carbon-Nanostrukturen optimale Temperatur eingestellt werden.

[0021] Die Heiz-/Kühleinrichtung kann vorteilhaft einen in der Wand des Speicherbehälters ausgebildeten Einlaßstutzen und/oder Auslaßstutzen für ein Heiz-/Kühlmedium aufweisen. Dabei kann wenigstens zum Wärmeaustausch ein Kanal oder eine Leitung für das Heiz-/Kühlmedium vorgesehen sein, wobei der Kanal oder die Leitung mit dem Einlaßstutzen und/oder dem Auslaßstutzen verbunden ist. Über eine derart ausgebildete Heiz-/Kühleinrichtung kann mittels eines geeigneten Heiz-/Kühlmediums, beispielsweise ein Gas oder eine Flüssigkeit wie Wasser oder dergleichen Wärme oder Kälte in den Speicherbehälter eingespeist werden. Eine besondere Ausgestaltung des Kanals oder der Leitung ist nicht erforderlich. So können der Kanal oder die Leitung beispielsweise als offene oder geschlossene Systeme wie Nuten, Rohre oder dergleichen ausgebildet sein. Weiterhin ist es möglich, daß der Kanal oder die Leitung im Bereich der Behälterwand des Speicherbehälters ausgebildet ist. In einem solchen Fall kann beispielsweise, wenn der Speicherbehälter mehrwandig ausgebildet ist, der wenigstens eine Kanal oder die Leitung zwischen der Behälter-Außenwand und der Behälter-Innenwand im Sinne eines Heiz-/Kühlmantels ausgebildet sein. Dadurch kommt das durch den Kanal oder die Leitung strömende Heiz-/Kühlmedium nicht mit den im Innenraum des Speicherbehälters befindlichen Carbon-Nanostrukturen in Berührung. Es ist aber auch denkbar, daß sich der wenigstens eine Kanal oder die Leitung der Heiz-/Kühleinrichtung durch die Feststofffüllung hindurch erstreckt. Dabei kann der Kanal oder die Leitung beispielsweise eine sternförmige, spiralförmige oder jede andere beliebige Konfiguration aufweisen. Die Erfindung ist nicht auf bestimmte Ausgestaltungsformen des Kanals oder der Leitung beschränkt. Grundsätzlich ist auch ein direkter Wärmeaustausch möglich, insbesondere wenn als Heiz-/Kühlmedium ein gleichartiges Gas wie das gespeicherte Gas eingesetzt wird, wie dies weiter unten noch erläutert wird.

[0022] Vorzugsweise kann wenigstens ein Temperatursensor zur Messung der im Innenraum des Speicherbehälters herrschenden Temperatur vorgesehen sein, der zweckmäßig innerhalb der Feststofffüllung angeordnet wird, aber auch in einem nicht vom Nanostruktur-

material ausgefüllten Hohlraum untergebracht sein kann.

[0023] In weiterer Ausgestaltung ist die Feststofffüllung aus einer Anzahl von einzelnen Konglomeraten aus Carbon-Nanostrukturen gebildet. Die einzelnen Konglomerate können auf diese Weise zunächst unabhängig voneinander hergestellt und anschließend zu einem fertigen Speichersystem zusammengesetzt werden.

[0024] Vorteilhaft sind zumindest einzelne Konglomerate mit gegenüber der Scheindichte der ursprünglich losen Carbon-Nanostrukturen erhöhter Scheindichte verdichtet. Auf diese Weise kann bei vergleichsweise kleinem Speichervolumen des Speicherbehälters eine große Menge an Druckgas gespeichert werden, da in das vorgegebene Speichervolumen des Speicherbehälters mehr Speichermasse eingebracht wird, als dies durch einfaches Einfüllen von Speichermasse möglich wäre. Als Scheindichte wird dabei das auf das Volumen des Konglomerats bezogene Gewicht verstanden. Vorteilhaft kann die Scheindichte der aus den ursprünglich losen Teilchen des Carbon-Nanostrukturmaterials hergestellten Konglomerate mindestens auf das 1,5-fache, vorzugsweise mindestens auf das 2-fache der ursprünglichen Scheindichte erhöht werden. Üblicherweise liegt die ursprüngliche Scheindichte bei etwa 1,0 g/cm³, so daß die anzustrebenden Werte bei der Verdichtung vorzugsweise bei Mindestdichten von 1,5 bzw. 2,0 g/cm³ liegen.

[0025] Überraschenderweise bleibt die auf das Gewicht des Carbon-Nanostrukturmaterials bezogene Speicherkapazität trotz der erfolgten Verdichtung weitestgehend erhalten. Dies führt dazu, daß sich die Speicherkapazität bezogen auf das Volumen der erfindungsgemäß ausgeführten Speichervorrichtung im wesentlichen entsprechend dem Anstieg der Scheindichte der Konglomerate erhöht.

[0026] Durch eine Verdichtung der Carbon-Nanostrukturen ist noch ein wesentlicher Vorteil verbunden. Dieser besteht darin, daß die einzelnen Teilchen zwangsläufig zusammengehalten werden, so daß damit beim Entladen des Speicherbehälters einem unerwünschten Austragen von kleinsten Partikeln mit dem entnommenen Gasstrom entgegengewirkt wird. Das Entweichen von Partikeln in nachgeschaltete Aggregate oder die Umwelt könnte nämlich unter Umständen zu technischen Problemen führen oder gegen Emmissionsvorschriften bzgl. Kleinstpartikel verstoßen.

[0027] Vorteilhaft sind die Carbon-Nanostrukturen aus Nanofasern (nanofibres) und/oder Nanoröhrchen (nanotubes) und/oder Nanoschuppen (nanoshells) ausgebildet. Bevorzugt sind die Carbon-Nanostrukturen jedoch als Nanofasern ausgebildet. Im folgenden wird insbesondere auf diese Ausgestaltungsform eingegangen. Jedoch ist die Erfindung nicht auf die Ausgestaltung der Carbon-Nanostrukturen als Nanofasern beschränkt.

[0028] In weiterer Ausgestaltung können die Carbon-Nanostrukturen eine gerichtete Struktur aufweisen.

[0029] In bevorzugter Ausgestaltung sind die Carbon-Nanostrukturen helixförmig ausgebildet. Diese helixförmige Struktur kann beispielhaft mit der Form einer "Wendeltreppe" beschrieben werden. Die helixförmigen Carbon-Nanofasern weisen somit zunächst eine äußere in einer Längsrichtung verlaufende Struktur in Form der Schraubenlinie und zusätzlich eine innere Struktur auf. Diese innere Struktur, die in dem exemplarischen Beispiel der "Wendeltreppe" die einzelnen "Treppenstufen" bilden würde, umfaßt einzelne Graphitebenen, in denen das Druckgas, beispielsweise der Wasserstoff, gespeichert wird. Eine solche Struktur hat wegen ihrer vielen Kanten (edges) erhebliche Vorteile hinsichtlich der Speicherbe- und -entladung.

[0030] Eine weitere vorteilhafte Art der Carbon-Nanostrukturen ist röhrenförmig aufgebaut, vorzugsweise mit einem Außendurchmesser von beispielsweise 35 nm und einem Innendurchmesser von beispielsweise 10 nm, so daß die Wanddicke in einer Größenordnung von etwa 10 nm liegt. Die innere Struktur der Fasern weist Graphitebenen auf, die fischgrätenartig angeordnet sind. Dabei können die Graphitebenen teilweise über den inneren Hohlraum hinweg mit der gegenüberliegenden Seite brückenartig verbunden sein.

[0031] Um eine vorteilhafte Speicherung von Druckgas zu erreichen, können die Carbon-Nanostrukturen aktiviert sein. Eine solche Aktivierung hat die Funktion, die Oberfläche der Carbon-Nanostrukturen so zu modifizieren, daß das Druckgas anschließend in den einzelnen Graphitebenen der inneren Struktur eingelagert werden kann. Die Einlagerung des Druckgases kann physikalisch oder chemisch in analoger Form wie bei Metallhydriden erfolgen. Die Aktivierung der Carbon-Nanostrukturen erfolgt vorteilhaft durch ein geeignetes Reaktionsgas.

[0032] Durch die Tatsache, daß die Carbon-Nanostrukturen eine gerichtete Struktur aufweisen, wird insbesondere bei faserartigen Carbon-Nanostrukturen erreicht, daß ein dichteres makroskopisches Gebilde erzielt wird. Insbesondere können durch eine geeignete Ordnung Zwischenräume zwischen den einzelnen Carbon-Nanostrukturen minimiert werden, wodurch sich insgesamt eine Erhöhung der Scheindichte der Carbon-Nanostrukturen ergibt. Durch eine Ordnung der Carbon-Nanostrukturen ist es weiterhin möglich, eine durch die Beladung mit Druckgas auftretende Expansion der Carbon-Nanostrukturen gezielt zu beherrschen. Während sich ungeordnete Fasern beispielsweise in drei Dimensionen ausdehnen, dehnen sich geordnete Fasern im wesentlichen nur in einer Dimension aus. Der Ausdehnung in nur einer Dimension kann jedoch durch entsprechendes Befüllen des Speicherbehälters mit den Carbon-Nanostrukturen auf einfache Weise Rechnung getragen werden.

[0033] In weiterer Ausgestaltung sind die Konglomerate durch zusätzliches Pressen der Carbon-Nanostrukturen gebildet. Die Verpressung gewährleistet eine mechanische Verkettung der Carbon-Nanostrukturen.

[0034] Vorteilhaft können die Konglomerate aus Carbon-Nanostrukturen als scheibenförmige Körper ausgebildet sein. Derartige scheibenförmige Körper lassen sich auf einfache Weise, beispielsweise durch Verpressen, herstellen. Weiterhin lassen sich die einzelnen Scheiben auf einfache Weise aufeinander stapeln, wobei praktisch das gesamte Speicherbehältervolumen ausgefüllt werden kann. Dadurch wird die spezifische Speicherkapazität der Speichervorrichtung weiter erhöht.

[0035] Je nach Bedarf ist es auch denkbar, daß die einzelnen scheibenartigen Körper durch geeignete Abstandhalter voneinander beabstandet sind. Die Abstandhalter können beispielsweise eine Höhe im µm-Bereich bis in den cm-Bereich aufweisen. Dadurch wird es möglich, daß das über die Zuleitung in den Speicherbehälter eingespeiste Druckgas, insbesondere der Wasserstoff, die als scheibenförmige Körper ausgebildeten Konglomerate aus Carbon-Nanostrukturen von allen Seiten umspülen kann, was zu einer verbesserten Speicherung des Druckgases in den Carbon-Nanostrukturen führt. Vorzugsweise können die scheibenförmigen Körper mit einer dem Querschnitt des Behälters entsprechenden Grundfläche ausgebildet sein. Natürlich kann, wie dies weiter unten noch näher beschrieben wird, die Grundfläche der scheibenförmigen Körper auch kleiner gewählt werden.

[0036] In weiterer Ausgestaltung können die Konglomerate in Form von Pellets ausgebildet sein. Vorzugsweise sind diese Pellets kugelförmig oder tablettenförmig ausgebildet, so daß sie beim Einfüllen in den Speicherbehälter ein gutes Fließverhalten haben. Die Herstellung der Pellets kann beispielsweise über ein geeignetes Stanzpreß- oder Strangpreßverfahren erfolgen. Vorteilhaft können Pellets unterschiedlicher Größe und/oder Geometrie verwendet werden. Dadurch wird eine besonders hohe Einfüllichte erzielt, da das verbleibende nicht von Festkörpern ausgefüllte Volumen innerhalb des Speicherbehälters minimal ist.

[0037] In weiterer Ausgestaltung können die Carbon-Nanostrukturen in einer im Innenraum des Speicherbehälters angeordneten Lagereinrichtung gelagert sein. Dabei weist die Lagereinrichtung vorzugsweise eine Anzahl von Fächern auf. Eine solche Lagereinrichtung hat den Vorteil, daß diese in einem separaten Arbeitsschritt zunächst auf einfache und kostengünstige Weise hergestellt werden kann. Weiterhin können die als Feststofffüllung dienenden Konglomerate aus Carbon-Nanostrukturen nach ihrer Herstellung auf einfache Weise in die Lagereinrichtung eingelagert werden. Dieses gesamte System aus Lagereinrichtung und Feststofffüllung kann dann als modulare Einheit ohne Schwierigkeiten in den Speicherbehälter der Speichervorrichtung eingebracht werden.

[0038] Vorteilhaft sind die Fächer der Lagereinrichtung durch in Längsrichtung des Speicherbehälters voneinander beabstandete Schottbleche gebildet. Derartige Schottbleche weisen eine Reihe von Vorteilen auf. So

verhindern sie zunächst eine Entmischung der Carbon-Nanostrukturen mit eventuell vorzunehmenden Beimischungen über die von zwei benachbarten Schottblechen begrenzten Fächer hinaus. Weiterhin verhindern die Schottbleche bei unfallbedingten Behälterbrüchen, daß mit dem Druckgas auch die Carbon-Nanostrukturen ungehindert mit ausgetragen werden können. Weiterhin können die Schottbleche in Verbindung mit den Konglomeraten aus Carbon-Nanostrukturen in Form formstabiler Pellets hergestellt werden, die dann auf einfache Weise in den Speicherbehälter eingebracht werden können. Die Schottbleche begünstigen weiterhin neben einer radial gerichteten Energiezu- bzw. -abfuhr einen axial gerichteten Energieaustausch. Schließlich erleichtern die Schottbleche, die aus einem gasleitenden und/oder gasoffenen Material hergestellt sein können, auch den Gastransport in radialer Richtung, da bei Entladevorgängen die an die Oberfläche der Schottbleche angrenzenden Carbon-Nanostrukturschichten vorrangig entladen bzw. beladen werden. Derartige Schottbleche sind für einen Metallhydridspeicher beispielsweise in der DE-A-31 25 276 beschrieben.

[0039] In weiterer Ausgestaltung können jeweils zwei benachbarte Schottbleche das Oberteil und das Unterteil einer geschlossenen Dose bilden. Vorzugsweise ist die Summe der Volumina der mit Carbon-Nanostrukturen verfüllten Dosen im Innenraum des Speicherbehälters vor der ersten Beladung mit Druckgas kleiner als das Nettoinnenvolumen des Speicherbehälters.

[0040] Die Dosen werden jeweils vollständig mit den Konglomeraten aus Carbon-Nanostrukturen gefüllt. Auf diese Weise enthält jede Dose die gleiche Menge an Carbon-Nanostrukturen. Da die Dosen außerdem verschlossen sind, ist eine sehr einfache und sichere Handhabung möglich. Die Dosen haben beispielsweise eine im wesentlichen flache zylindrische Form, so daß sie auf einfache Weise im Innenraum des Speicherbehälters gelagert werden können. Vorzugsweise weisen die Dosen einen zentralen Durchbruch auf, durch den beispielsweise ein Gasführungsrohr des Gasführungssystems hindurch geführt ist.

[0041] Vorteilhaft sind die Dosen so gestaltet, daß bei vollständiger Füllung des Speicherbehälters mit den Dosen das Volumen aller eingebrachten Dosen in der Summe kleiner ist als das Nettoinnenvolumen des Speicherbehälters selbst. Als Nettoinnenvolumen wird dabei das Innenvolumen des Speicherbehälters abzüglich des Volumens des Gasführungssystems und der wahlweise vorhandenen Heiz-/Kühleinrichtung verstanden. Die Volumendifferenz soll mindestens so groß sein, wie der spezifische Volumenzuwachs des Carbon-Nanostrukturmaterials nach mehrfacher Be- und Entladen gegenüber dem ursprünglich unbeladenen Zustand. Dadurch wird sichergestellt, daß sich das Carbon-Nanostrukturmaterial im beladenen Zustand ohne weiteres ausdehnen kann, ohne daß der Speicherbehälter beschädigt wird.

[0042] Vorzugsweise weisen das Dosenoberteil und

das Dosenunterteil jeweils einen Innenmantel und einen Außenmantel auf, wobei sich die Innenmäntel und die Außenmäntel vor der ersten Beladung mit Druckgas zumindest bereichsweise übergreifen. Durch die Ausgestaltung der Dosen wird ermöglicht, daß sich diese auf Grund einer Ausdehnung des Carbon-Nanostrukturmaterials verformen können.

Dabei sind die Dosen vorteilhaft so gestaltet, daß sie auch im verformten Zustand die Carbon-Nanostrukturen in Scheibenform zwischen dem Dosenunterteil und dem Dosenoberteil eingeschlossen halten. Dadurch werden unkontrollierte Materialverlagerungen innerhalb des Speicherbehälters während des Betriebs vermieden. Die Dosenunterteile und -oberteile können während der Be- und Entladevorgänge als geeignete Wärmeleitbleche genutzt werden. Derartige Dosen sind in der EP-A-0 188 996 bereits im Zusammenhang mit Metallhydridspeichern beschrieben worden.

[0043] In weiterer Ausgestaltung können die Carbon-Nanostrukturen zur Bildung der Konglomerate und/oder die Konglomerate selbst in einer gasdurchlässigen Matrix eingebettet sein. Bei dem verwendeten Matrixmaterial handelt es sich vorzugsweise um gasoffene Kammer-, Poren- oder Einbettungssysteme. Denkbar ist beispielsweise eine Einbettung in ein Polymer, etwa in Styropor, das sowohl eine mikroskopische Bindung der Carbon-Nanostrukturen, als auch eine makroskopische Einlagerung in Styroporporen gewährleistet. Als Matrixmaterial können auch gasoffene Binder verwendet werden.

[0044] Vorteilhaft können die Konglomerate aus Carbon-Nanostrukturen eine Grundfläche oder einen Querschnitt aufweisen, der kleiner oder gleich dem Innenquerschnitt des Speicherbehälters ist. Dadurch kann je nach Wunsch eine optimale Füllung des Speicherbehälters mit Carbon-Nanostrukturmaterial gewährleistet werden. Insbesondere dann, wenn die Grundfläche oder der Querschnitt der Konglomerate aus Carbon-Nanostrukturen kleiner als der Innenquerschnitt des Speicherbehälters ist, ergibt sich zwischen der Behälterwand und der Feststofffüllung aus Carbon-Nanostrukturmaterial ein Spalt, der als Strömungskanal für das zu speichernde Druckgas oder aber für ein Heiz-/Kühlmedium verwendet werden kann. Hierzu kann beispielsweise eine Teilmenge des gespeicherten Gases in einem Kreislauf aus dem Behälter herausgeführt, in einem Wärmetauscher gekühlt oder erwärmt und dann wieder in den Behälter zurückgeführt werden.

[0045] In weiterer Ausgestaltung ist die Vorrichtung zum Messen des Füllstands als Meßvorrichtung zur Messung der kernmagnetischen Resonanz des im Speicherbehälter befindlichen Gases ausgebildet.

[0046] Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, daß der Füllstand des gespeicherten Mediums direkt gemessen werden kann. Außer der Art des gespeicherten Mediums und der Temperatur sind besondere zusätzliche Kenntnisse über weitere Werte und Daten des Mediums, wie Druck oder dessen Abfüllhistorie, nicht er-

forderlich.

[0047] Der Grundgedanke dieser Meßvorrichtung besteht darin, daß zur Bestimmung des Füllstands die kernmagnetische Resonanz [NMR-Resonanz (nuclear magnetic resonance)] des Druckgases gemessen wird. Hierbei wird von dem Prinzip Gebrauch gemacht, das einige Atomkerne, wie z. B. die von Wasserstoff, ein kernmagnetisches Moment (Kernspin) besitzen. Dieses steht in Wechselwirkung mit einem äußeren magnetischen Feld. Im Falle von Wasserstoff, der hier zum besseren Verständnis exemplarisch eingehender betrachtet wird, allerdings ohne die Erfindung auf Wasserstoff zu beschränken, kann sich das magnetische Moment durch das äußere magnetische Feld parallel oder antiparallel zu dem angelegten Magnetfeld einstellen. Die beiden Einstellungsmöglichkeiten sind energetisch unterschiedlich, so daß zwei verschiedene Energieniveaus existieren. Diese Energieniveaus sind im thermischen Gleichgewicht unterschiedlich besetzt. Das heißt, daß es im unteren Energieniveau mehr Kernspins als im oberen Energieniveau gibt. Die Mengenverteilung auf die beiden Energieniveaus ist lediglich von der Art des jeweiligen Mediums und von dessen Temperatur abhängig. Wird diesem System nun Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung zugeführt, wobei die Menge an zugeführter Energie der Differenz der beiden Energieniveaus entspricht, werden Kernspins vom unteren in das obere Energieniveau befördert. Das Ergebnis läßt sich erfassen und im Hinblick auf die tatsächliche Befüllung des Speicherbehälters auswerten und übertragen.

[0048] Durch die Messung der kernmagnetischen Resonanz in einem von der Messung erfaßten Teilvolumen des Speicherbehälters wird es also möglich, mittels Extrapolation im Hinblick auf das Gesamtvolumen den Füllstand des im Speicherbehälter gespeicherten Druckgases über die tatsächlich vorherrschende Menge an darin befindlichen Atomkernen des Druckgases zu bestimmen. Es bedarf hierzu lediglich einer entsprechenden Eichung bzgl. des jeweils vorliegenden Speichervolumens, damit die ermittelten Meßwerte jeweils bestimmten Füllständen zugeordnet werden können.

[0049] Die Meßvorrichtung weist vorzugsweise einen Meßkopf auf, der ein bestimmtes Teilvolumen des Speicherbehälters erfaßt, das in gleicher Weise mit dem Druckgas und dem Carbon-Nanostrukturmaterial gefüllt ist wie die übrigen Bereiche des Speicherbehälters. In dem Meßkopf ist ein statisches Magnetfeld und ein elektromagnetisches Wechselfeld vorhanden, wobei die Feldlinien des statischen Magnetfelds und des elektromagnetischen Wechselfelds senkrecht aufeinander stehen. Durch das statische Magnetfeld werden die Kernspins auf ihre unterschiedlichen Energieniveaus eingestellt. Durch das elektromagnetische Wechselfeld, das in seiner Größe der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus entspricht, werden Kernspins vom unteren in das obere Energieniveau befördert. Die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus ist direkt proportio-

nal zum angelegten elektromagnetischen Wechselfeld. Je mehr Kernspins sich innerhalb des Meßkopfs befinden, desto mehr Energie kann absorbiert werden, so daß die absorbierte Energie auch direkt proportional zur Anzahl der Kernspins ist. Durch eine solche Meßvorrichtung wird somit als ein Parameter ein für die Energieaufnahme in Folge kernmagnetischer Resonanz repräsentativer Meßwert bestimmt und ausgewertet. Je höher der gemessene Wert ist, desto höher ist der Füllstand des im Speicherbehälter gespeicherten Druckgases. Durch entsprechende Eichung können für das gespeicherte Druckgas den einzelnen Meßwerten bezogen auf den vorliegenden Speicherbehälter bestimmte Füllstände zugeordnet werden.

[0050] In weiterer Ausgestaltung kann die Vorrichtung zum Messen des Füllstands als Meßvorrichtung zur Messung der Massenströme des Druckgases ausgebildet sein. Da insbesondere bei Verwendung der Speichervorrichtung als Treibstofftank in Verbindung mit Brennstoffzellen die Massen des Druckgases von Interesse sind, kann durch diese Meßvorrichtung der Massenstrom des Druckgases direkt gemessen werden, wodurch Fehler, die beispielsweise bei einer reinen Volumenstrommessung auftreten könnten, umgangen werden. Bei einer Messung des Volumenstroms spielen nämlich auch Größen wie Temperatur, Druck und Dichte eine Rolle.

[0051] Vorteilhaft kann die Meßvorrichtung zur Messung der Massenströme des Druckgases als Meßvorrichtung zur Messung der thermischen Energieübertragung bei einer Gasströmung ausgebildet sein. Derartige Meßvorrichtungen werden Anemometer genannt. Bei diesen Anemometern wird dem Druckgas Wärme zugeführt und der entsprechende Temperaturverlauf gemessen. Die Wärme wird von den vorbeiströmenden Gasmolekülen als Molekülschwingung aufgenommen. Deswegen ist die abtransportierte Wärme direkt proportional zur Anzahl der Gasmoleküle und somit proportional zur Masse. Alle System arbeiten thermoresistiv. Bei Einbringung der Anemometer in die Strömung des Druckgases sind Ansprechzeiten von kleiner 1 msec möglich. Dadurch wird eine genaue Messung des Massenstroms und damit durch Führung einer Massenbilanz auch die Bestimmung des Füllstands im Speicherbehälter möglich. Nachfolgend werden beispielhaft eine Reihe von unterschiedlichen Meßverfahren beschrieben, die auf dem anemometrischen Prinzip basieren. Es ist jedoch selbstverständlich, daß die Erfindung nicht auf die beschriebenen Beispiele beschränkt ist.

[0052] In einer Ausführungsform kann die Meßvorrichtung zur Messung der Massenströme als Kalorimeter ausgebildet sein. Bei einem solchen Kalorimeter wird ein Heizelement symmetrisch zwischen zwei Temperatursensoren angebracht. Wenn kein Gas strömt, bildet sich ein symmetrisches Temperaturprofil aus. Somit ist die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Temperatursensoren null. Das Heizelement wird mit Strom versorgt, aber nachdem es die Solltemperatur erreicht hat

und keine Wärme abgeführt wird, wird auch die Stromzufuhr auf Null gesetzt. Wenn ein Durchfluß an Druckgas vorhanden ist, wird die bereitgestellte Wärme vom strömenden Druckgas abgeführt und zwischen den beiden Temperatursensoren bildet sich eine Temperaturdifferenz aus. Mit der bekannten Größe der zugeführten Wärme, der Temperaturdifferenz und der Wärmekapazität läßt sich der Massenstrom beschreiben.

[0053] In anderer Ausgestaltung kann die Meßvorrichtung zur Messung der Massenströme als Heizdrahtanemometer ausgebildet sein. Das Grundprinzip des Heizdrahtanemometers beruht darauf, daß dem beheizten Draht durch das ihn umströmende Druckgas Wärme entzogen wird. Es kommt zur Abkühlung und somit zu einer Widerstandsänderung. Diese Widerstandsänderung ist proportional zur durchflossenen Mediumsmasse. Das Prinzip des Heizdrahtanemometers ist besonders geeignet für konstante und bekannte Mediumstemperaturen. Es ist deshalb besonders dann vorteilhaft anwendbar, wenn im Speicherbehälter der Speichervorrichtung noch ein gesonderter Temperatursensor vorhanden ist.

[0054] Ein weiteres Beispiel für eine geeignete Meßvorrichtung zur Messung der Massenströme ist beispielsweise ein sogenanntes Heißfilmanemometer. Hierbei umströmt das Druckgas zwei temperaturempfindliche Widerstände, die Teil einer Brückenschaltung sind. Auf Grund des gewählten Widerstandsverhältnisses wird der flußabwärts liegende Widerstand durch den Strom aufgeheizt. Der andere Widerstand nimmt die Gastemperatur an. Der Heizstrom wird durch eine elektrische Regelung so vorgegeben, daß sich eine konstante Temperaturdifferenz zwischen dem beheizten Widerstand und der Temperatur des Druckgases einstellt. Deswegen ist auch hier der elektrische Strom proportional zur vorbeiströmenden Masse.

[0055] In einer weiteren Ausführungsform werden zwei thermoresistive Widerstände mit dem Druckgas in Berührung gebracht. Beide werden geheizt. Einer dieser Widerstände wird umströmt, der andere befindet sich in einem nicht strömenden Bereich. Die Temperaturdifferenz wird für die Massenstrommessung herangezogen.

[0056] Weiterhin ist es auch denkbar, daß ein einziger thermoresistiver Widerstand für eine bestimmte Zeit geheizt und dann vom vorbeiströmenden Druckgas gekühlt wird. Die Abkühlzeit kann dann als Maß für den Massenstrom herangezogen werden.

[0057] Vorteilhaft kann die Vorrichtung zum Messen des Füllstands im Innenraum des Speicherbehälters und/oder in der Nähe der Zuleitung und/oder Ableitung und/oder in der Zuleitung und/oder Ableitung selbst angeordnet sein. Die Anordnung der Vorrichtung zum Messen des Füllstands im Innenraum des Speicherbehälters ist dann von Vorteil, wenn die Füllstandsmessung mittels einer Meßvorrichtung zur Messung der kernmagnetischen Resonanz durchgeführt wird. Bei Verwendung einer Meßvorrichtung zur Messung der

Massenströme des Druckgases wird diese vorzugsweise in der Zuleitung und/oder der Ableitung selbst oder aber in deren näherer Umgebung angeordnet.

[0058] In weiterer Ausgestaltung kann das Gasführungssystem ein oder mehrere Gasführungsrohre und/oder einen oder mehrere Kanäle aufweisen. Durch das Gasführungsrohr bzw. die Gasführungsrohre oder den Kanal oder die Kanäle wird das zu speichernde Druckgas von der Zuleitung in alle Bereiche des Innenraums des Speicherbehälters transportiert, so daß es möglichst gleichzeitig an vielen Stellen des Speicherbehälterinnenraums im Carbon-Nanostrukturmaterial gespeichert werden kann. Vorteilhaft kann das Gasführungssystem gasführende Strukturen aufweisen, die in die Oberflächen der Konglomerate aus Carbon-Nanostrukturen eingearbeitet sind und/oder die Konglomerate durchsetzen. Derartige Strukturen können beispielsweise vorstehende Stege sein, die als Abstandhalter zwischen den Konglomeraten dienen, oder auch eingearbeitete Nuten, durch die bevorzugt das Druckgas strömen kann. Weiterhin können die gasführenden Strukturen als durch die Konglomerate hindurchgehende Gebilde, beispielsweise als Löcher oder dergleichen, ausgebildet sein, die Strömungswege für das Gas darstellen. Wenn derartige Löcher koaxial hintereinander in den einzelnen Konglomeraten angeordnet sind, kann durch einen auf die Art und Weise geschaffenen Kanal zweckmäßigerweise auch ein Filterrohr für den Behälter eingeführt werden, das an die ventilbestückte Zu- und/oder Ableitung für das Gas angeschlossen ist. Die Nuten oder Kanäle können beispielsweise spiralförmig oder sternförmig angeordnet sein.

[0059] Vorzugsweise kann das Gasführungssystem zwischen den einzelnen Konglomeraten aus Carbon-Nanostrukturen und/oder zwischen diesen und der Wand des Speicherbehälters ausgebildet sein. Dadurch wird erreicht, daß die Carbon-Nanostrukturen von allen Seiten von dem zu speichernden Druckgas umspült werden, wodurch die Speicherzeit verkürzt und die spezifische Speicherkapazität weiter verbessert wird.

[0060] In weiterer Ausgestaltung kann der oder die Speicherbehälter mit einem Pufferspeicher für das Druckgas verbunden sein. Ein solcher Pufferspeicher enthält eine bestimmte Menge an Druckgas das für zeitlich begrenzte Zustände erhöhten Gasverbrauchs verwendet werden kann. Wenn die Speichervorrichtung beispielsweise in Verbindung mit einer Brennstoffzelle für ein Fahrzeug verwendet wird, kann das im Pufferspeicher befindliche Druckgas, insbesondere Wasserstoff, beispielsweise dann verwendet werden, wenn der von der Brennstoffzelle betriebene Motor des Fahrzeugs beschleunigt wird. In diesen Momenten ist eine zeitlich begrenzte erhöhte Menge an Druckgas erforderlich.

[0061] Vorteilhaft kann der Pufferspeicher mit der Heiz-/Kühleinrichtung verbunden sein. In diesem Fall kann das im Pufferspeicher befindliche Druckgas - sofern es nicht benötigt wird - auch zur Heizung bzw. Küh-

lung des Innenraums des Speicherbehälters verwendet werden. In diesem Falle wäre ein zusätzliches Heiz/Kühlmedium überflüssig.

[0062] Die vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Speichervorrichtung kann vorteilhaft als Speichertank für Wasserstoff zum Betreiben einer Brennstoffzelle, insbesondere einer Brennstoffzelle zum Betreiben eines Motors für ein Fahrzeug, verwendet werden. Hier sind beispielsweise Anwendungen im Bereich von Personenkraftwagen oder aber auch im Bereich von Nutzfahrzeugen wie Bussen oder dergleichen denkbar. Natürlich ist die Erfindung nicht auf diese Art von Anwendungen beschränkt. So sind beispielsweise auch Anwendungen in der Computerindustrie denkbar. Insbesondere bei Laptops ist die Leitungskapazität der Akkus bisher nur auf wenige Stunden begrenzt. Diese Leistungsgrenze könnte durch den Einsatz von Brennstoffzellen in Verbindung mit einer wie vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Speichervorrichtung enorm gesteigert werden. Dabei weist ein Brennstoffzellensystem für die Anwendung im Laptop prinzipiell keine Unterschiede zu größeren Systemen, beispielsweise in Bussen, auf. Der einzige Unterschied liegt in der Größe des Durchsatzes.

[0063] Die Erfindung wird nun auf exemplarische Weise an Hand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 in schematischer Querschnittsansicht eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Speichern von Druckgas,

Fig. 2 in schematischer perspektivischer Ansicht als scheibenförmige Körper ausgebildete Konglomerate aus Carbon-Nanostrukturen,

Fig. 3 in schematischer Querschnittsansicht einen Ausschnitt aus einem Speicherbehälter, in dem eine Lagereinrichtung vorgesehen ist,

Fig. 4 in schematischer Querschnittsansicht den Ausschnitt eines Speicherbehälters, in dem eine andere Ausführungsform der Lagereinrichtung dargestellt ist, wobei der Zustand vor der ersten Beladung des Speicherbehälters mit Druckgas dargestellt ist und

Fig. 5 in schematischer Querschnittsansicht einen Ausschnitt des Speicherbehälters gemäß Figur 4, wobei sich der Speicherbehälter in einem Zustand nach mehrmaliger Beladung und Entladung mit Druckgas befindet.

[0064] In der Figur 1 ist eine Vorrichtung 10 zum Speichern von Druckgas dargestellt, die einen geschlossenen Speicherbehälter 11 aufweist. Der Speicherbehälter 11 weist eine Behälterwand 13 auf, die einen Innen-

raum 12 zur Aufnahme einer Feststofffüllung 60 begrenzt. Der Speicherbehälter 11 weist weiterhin eine Zu- und Ableitung 14 auf, über die er mit Druckgas beladen bzw. entladen werden kann. Um ein ungewolltes Austreten von Partikeln der Feststofffüllung 60 aus dem Speicherbehälter 11 zu verhindern, ist in der Zu- und Ableitung 14 ein als Mikrofilter ausgebildetes Filterelement 15 vorgesehen. Die Bestimmung der Temperatur im Innenraum 12 des Speicherbehälters 11 erfolgt über einen Temperatursensor 16.

[0065] Die Vorrichtung 10 zum Speichern von Druckgas weist weiterhin eine Heiz/Kühleinrichtung 40 auf, die aus einem Einlaßstutzen 41, einem Auslaßstutzen 42 und einem Kühlkanal 43 gebildet ist. Der Einlaßstutzen 41 und der Auslaßstutzen 42 sind in der Behälterwand 13 des Speicherbehälters 11 ausgebildet und mit einer nicht dargestellten Quelle für ein Heiz-/Kühlmedium verbunden. Als geeignetes Heiz-/Kühlmedium kann beispielsweise Wasser dienen. Der Kühlkanal 43, der sich zwischen einer Außenwand und einer Innenwand der mehrwandig ausgebildeten Behälterwand 13 befindet und den Innenraum 12 mantelförmig umgibt, ist mit dem Einlaßstutzen 41 und dem Auslaßstutzen 42 verbunden, so daß das Heiz/Kühlmedium durch den Kühlkanal 43 hindurchströmt und somit zu einer Kühlung des Speicherbehälters 11 und dessen Innenraums 12 beiträgt.

[0066] Die im Innenraum 12 des Speicherbehälters 11 befindliche Feststofffüllung 60 besteht aus einer Anzahl von Konglomeraten 61 aus Carbon-Nanostrukturmaterial, wobei die Konglomerate eine gegenüber der Scheindichte der ursprünglich losen Teilchen der Carbon-Nanostrukturen erhöhte Scheindichte aufweisen. Die Carbon-Nanostrukturen sind vorzugsweise als Carbon-Nanofasern ausgebildet. Durch diese verdichteten Konglomerate 61 aus Carbon-Nanostrukturen wird die spezifische Speicherkapazität im Speicherbehälter 11 erhöht.

[0067] Die Konglomerate 61 aus Carbon-Nanostrukturen sind von einem Gasführungsrohr 51 durchsetzt, das Bestandteil eines Gasführungssystems 50 (Fig. 2) ist. Das Gasführungsrohr 51 ist mit der Zu- und Ableitung 14 verbunden. Über das Gasführungsrohr 51 wird das in den Speicherbehälter 11 einströmende Druckgas zu den einzelnen Konglomeraten 61 transportiert, so daß es in diesen gespeichert werden kann. Bei Entladung des Speicherbehälters 11 wird das gespeicherte Druckgas in umgekehrter Richtung über das Gasführungsrohr 51 zur Zu- und Ableitung 14 transportiert. Zu diesem Zweck sollte das Gasführungsrohr 51 mit geeigneten Öffnungen in seiner Wand versehen sein. Zweckmäßig ist es als Filterrohr ausgebildet, beispielsweise aus einem offenporigen Sintermetall.

[0068] Zur Messung des Füllstands des Druckgases im Speicherbehälter 11 ist eine Vorrichtung 20 zur Messung des Füllstands vorgesehen, die im vorliegenden Ausführungsbeispiel als Meßvorrichtung 21 zur Messung des Massenstroms von dem Druckgas ausgebil-

det ist. Die Meßvorrichtung 21 zur Messung des Massenstroms ist in nächster Umgebung zur Zu- und Ableitung 14 des Speicherbehälters angeordnet. Auf diese Weise können genaue Angaben über den Füllstand des Druckgases im Speicherbehälter gemacht werden.

[0069] Je nach Anwendungsfall, beispielsweise wenn die Vorrichtung 10 zum Speichern von Druckgas als Tankspeicher für Wasserstoff zum Betrieb einer Brennstoffzelle für den Motor eines Kraftfahrzeugs verwendet wird, kann es sinnvoll sein, zusätzlich einen Pufferspeicher 30 für zusätzliches Druckgas bereitzustellen. Da die Bereitstellung eines solchen Pufferspeichers 30 nicht zwingend benötigt wird, sind der Pufferspeicher 30 sowie die entsprechenden Leitungen in Figur 1 in gestrichelter Weise dargestellt. Der Pufferspeicher 30 ist über eine Leitung 32 mit der Zu- und Ableitung 14 verbunden. Auf diese Weise kann, beispielsweise wenn das über die Brennstoffzelle betriebene Fahrzeug beschleunigt, zusätzliches Druckgas während des Beschleunigungsvorgangs aus dem Pufferspeicher 30 zur Verfügung gestellt werden. Nach dem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 1 ist der Pufferspeicher 30 weiterhin über Leitungen 31 mit dem Einlaßstutzen 41 und dem Auslaßstutzen 42 der Heiz-/Kühleinrichtung 40 verbunden. Auf diese Weise kann das im Pufferspeicher 30 befindliche Druckgas auch zur Heizung bzw. Kühlung des Speicherbehälters 11 bzw. der in diesem befindlichen Feststofffüllung 60 verwendet werden.

[0070] In Figur 2 ist eine weitere Ausführungsform der als Konglomerate 61 aus Carbon-Nanostrukturmaterial gebildeten Feststofffüllung 60 dargestellt. Dabei sind die Konglomerate 61 als scheibenförmige Körper 65 ausgebildet, die bei ihrer Herstellung einem Preßvorgang unterzogen wurden. Die scheibenförmigen Körper können - müssen jedoch nicht - über geeignete Abstandshalter 66 voneinander beabstandet angeordnet sein. Weiterhin können die scheibenförmigen Körper 65 gasführende Strukturen 52 aufweisen, die im unteren der beiden dargestellten scheibenförmigen Körper sternförmig ausgebildet sind. Die scheibenförmigen Körper 65 weisen weiterhin in ihrem Zentrum eine durchgehende Öffnung auf, durch die ein Gasführungsrohr 51 hindurchgeführt ist.

[0071] Das Gasführungsrohr 51, die gasführenden Strukturen 52 sowie die Abstandhalter 66 sind Bestandteile des Gasführungssystems 50, über das das Druckgas mit der Feststofffüllung 60 aus Carbon-Nanostrukturmaterial in Verbindung gebracht wird. Durch die Abstandhalter 66 und die gasführenden Strukturen 52 wird erreicht, daß das Druckgas gleichzeitig und gleichmäßig in alle Bereiche der Feststofffüllung 60 geleitet wird, so daß eine gleichmäßige Speicherung des Druckgases im Speicherbehälter 11 erreicht wird. Der Durchmesser der scheibenförmigen Körper 65 kann kleiner oder gleich dem Innendurchmesser des Speicherbehälters 11 sein. Insbesondere wenn für die scheibenförmigen Körper 65 ein kleinerer Durchmesser gewählt wird, kann zwischen der Behälterwand 13 und dem Rand der

scheibenförmigen Körper 65 ein weiterer Kanal geschaffen werden, über den das Druckgas zum Zwecke der Speicherung in die Feststofffüllung 60 transportiert werden kann.

[0072] In Figur 3 ist eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung 10 zum Speichern von Druckgas dargestellt. Dabei ist im Innenraum 12 des Speicherbehälters 11 eine Lagereinrichtung 70 vorgesehen, die eine Anzahl von Fächern 71 aufweist. Die Fächer 71 werden durch Schottbleche 72 gebildet, die in Längsrichtung des Speicherbehälters 11 beabstandet voneinander angeordnet sind. Die Schottbleche 72 weisen in ihrem Mittelbereich jeweils einen Durchbruch auf, durch den das Gasführungsrohr 51 geführt ist. Die einzelnen Fächer 71 sind mit der Feststofffüllung 60, die durch Konglomerate 61 von Carbon-Nanostrukturmaterial gebildet ist, verfüllt. Zum Beladen bzw. Entladen des Speicherbehälters 11 wird das Druckgas über das Gasführungsrohr 51 in den Innenraum 12 des Speicherbehälters 11 eingeleitet bzw. über dieses abgeleitet. Über eine entsprechende Gestaltung des Gasführungsrohres 51 z.B. als Filterrohr wird erreicht, daß das hineinströmende Druckgas jeweils in die einzelnen Fächer 71 hineinströmen kann und dort in den Carbon-Nanostrukturen gespeichert wird.

[0073] In den Figuren 4 und 5 ist noch ein weiteres Ausführungsbeispiel der Vorrichtung 10 zum Speichern von Druckgas dargestellt.

[0074] Wie insbesondere aus Figur 4 ersichtlich ist, ist innerhalb des Speicherbehälters 11 eine Lagereinrichtung 70 vorgesehen, die eine Anzahl von Dosen 75 aufweist. Die Dosen 75 bestehen jeweils aus einem Dosenoberteil 77 und einem Dosenunterteil 80. Das Dosenunterteil 80 weist einen Außenmantel 82 und einen Innenmantel 81 auf. Ebenso weist auch das Dosenoberteil 77 einen Innenmantel 78 und einen Außenmantel 79 auf. Der Außenmantel 79 und der Innenmantel 78 des Dosenoberteils 77 übergreifen jeweils den Außenmantel 82 und den Innenmantel 81 des Dosenunterteils 80. Der Innenmantel 81 des Dosenunterteils 80 weist einen kegelförmigen, oder besser als Kegelstumpf ausgebildeten Abschnitt auf. Durch diese Ausgestaltung der Dosen 75 wird erreicht, daß bei vollständiger Füllung des Speicherbehälters 11 mit den Dosen 75 das Volumen 76 aller eingebrachten Dosen 75 in der Summe kleiner ist als das Nettoinnenvolumen des Speicherbehälters 11. Dadurch wird sichergestellt, daß sich die Feststofffüllung 60 während des Belade- und Entladevorgangs mit Druckgas ausdehnen kann, ohne daß dies zu einer Beschädigung des Speicherbehälters 11 führt.

[0075] Wenn sich die aus Carbon-Nanostrukturmaterial bestehende Feststofffüllung 60 beim Beladen mit Druckgas ausdehnt, kommt es zu einer bleibenden Verformung des Dosenoberteils 77 und des Dosenunterteils 80. Diese Verformung ist in Figur 5 dargestellt. Man sieht, daß sich die in der Nähe des Gasführungsrohres 51 liegenden Teile der Dosen 75 gestreckt haben und zur dichten Anlage an das Gasführungsrohr 51 gekommen sind.

Es ist deutlich erkennbar, daß hierdurch sichergestellt wird, daß die scheibenförmig aufgeteilte Feststofffüllung 60 sich nicht unkontrolliert zwischen den einzelnen Scheiben verlagern kann. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Verhinderung bleibender Verformungen an den Behälterwänden 13 des Speicherbehälters 11. Damit können die in Figur 4 und 5 dargestellten Dosen 75 zum einen als direkte Verpackung für die Feststofffüllung 60 sowie zum sicheren Transport der Feststofffüllung 60 verwendet werden. Weiterhin können die Dosen 75 auf einfache Weise in die Lagereinrichtung 70 eingefügt werden, wodurch ein schneller Einbau der Feststofffüllung 60 in den Speicherbehälter 11 ermöglicht wird.

Bezugszeichenliste

[0076]

- | | | |
|----|------|--|
| 20 | 10 = | Vorrichtung zum Speichern von Druckgas |
| | 11 = | Speicherbehälter |
| | 12 = | Innenraum |
| | 13 = | Behälterwand |
| | 14 = | Zu-/Ableitung |
| 25 | 15 = | Filterelement |
| | 16 = | Temperatursensor |
| | 20 = | Vorrichtung zur Füllstandsmessung |
| | 21 = | Meßvorrichtung zum Messen des Massenstroms |
| 30 | 30 = | Pufferspeicher |
| | 31 = | Leitung zur Kühleinrichtung |
| | 32 = | Leitung zur Zu-/Ableitung von Druckgas |
| 35 | 40 = | Heiz-/Kühleinrichtung |
| | 41 = | Einlaßstutzen |
| | 42 = | Auslaßstutzen |
| | 43 = | Kühlkanal |
| 40 | 50 = | Gasführungssystem |
| | 51 = | Gasführungsrohr |
| | 52 = | gasführende Struktur |
| 45 | 60 = | Feststofffüllung |
| | 61 = | Konglomerat |
| | 65 = | scheibenförmiger Körper |
| | 66 = | Abstandhalter |
| 50 | 70 = | Lagereinrichtung |
| | 71 = | Fach |
| | 72 = | Schottblech |
| | 75 = | Dose |
| 55 | 76 = | Dosenvolumen |
| | 77 = | Dosenoberteil |
| | 78 = | Innenmantel |
| | 79 = | Außenmantel |

- 80 = Dosenunterteil
81 = Innenmantel
82 = Außenmantel

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Speichern von Druckgas, insbesondere Wasserstoff, mit wenigstens einem geschlossenen Speicherbehälter (11), der wenigstens eine Zu- und Ableitung (14) für das Druckgas und in seinem Innenraum (12) ein Gasführungssystem (50) aufweist, wobei das Gasführungssystem (50) mit der Zu- und Ableitung (14) für das Druckgas verbunden ist, und bei dem im Innenraum (12) eine Feststofffüllung (60) zum Speichern des Druckgases vorgesehen ist,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Feststofffüllung (60) eine Füllung aus Carbon-Nanostrukturen ist, daß die Carbon-Nanostrukturen zu größeren zusammenhängenden Konglomeraten (61) mit zumindest teilweise gegenüber der ursprünglichen Scheindichte der Carbon-Nanostrukturen erhöhter Scheindichte verbunden sind und daß wenigstens eine Vorrichtung (20) zum Messen des Füllstandes des Druckgases im Speicherbehälter (11) vorgesehen ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß zwei oder mehr Speicherbehälter (11) vorgesehen sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Speicherbehälter (11) als Druckbehälter, insbesondere als Druckbehälter zum Speichern von Gasen mit einem Druck von bis zu 150 bar, ausgebildet ist.
4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Zuleitung und die Ableitung für das Druckgas separat voneinander ausgebildet sind.
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Zuleitung und/oder der Ableitung (14) für das Druckgas wenigstens ein Filterelement (15), vorzugsweise ein Mikrofilter, vorgesehen ist.
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Heiz-/Kühleinrichtung (40) für den Innenraum (12) des Speicherbehälters (11) vorgesehen ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Heiz-/Kühleinrichtung (40) einen in der Wand (13) des Speicherbehälters (11) ausgebildeten Einlaßstutzen (41) und/oder Auslaßstutzen (42) für ein Heiz/Kühlmedium aufweist, daß wenigstens ein Kanal (43) oder eine Leitung für das Heiz-/Kühlmedium vorgesehen ist und daß der Kanal (43) oder die Leitung mit dem Einlaßstutzen (41) und/oder dem Auslaßstutzen (42) verbunden ist.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Speicherbehälter (11) mehrwandig mit einem Heiz/Kühlmantel ausgeführt ist.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß wenigstens ein Temperatursensor (16) zur Messung der im Innenraum (12) des Speicherbehälters (11) herrschenden Temperatur vorgesehen ist und der Temperatursensor (16) vorzugsweise innerhalb der Feststofffüllung (60) angeordnet ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Carbon-Nanostrukturen aus Nanofasern und/oder Nanoröhrchen und/oder Nanoschuppen gebildet sind.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Carbon-Nanostrukturen gerichtete Strukturen aufweisen.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Konglomerate (61) durch Pressen der Carbon-Nanostrukturen gebildet sind.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Konglomerate (61) aus Carbon-Nanostrukturen als scheibenförmige Körper (65) ausgebildet sind.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Konglomerate (61) in Form von Pellets ausgebildet sind und daß die Pellets insbesondere tablettenförmig oder kugelförmig ausgebildet sind.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Carbon-Nanostrukturen in einer im Innenraum (12) des Speicherbehälters (11) angeordneten Lagereinrichtung (70) gelagert sind und daß die Lagereinrichtung (70) eine Anzahl von Fächern (71) aufweist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Fächer (71) der Lagereinrichtung (70)
durch in Längsrichtung des Speicherbehälters (11)
voneinander beabstandete Schottbleche (72) gebil-
det sind. 5
17. Vorrichtung nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß jeweils zwei benachbarte Schottbleche (72)
das Oberteil (77) und das Unterteil (80) einer ge-
schlossenen Dose (75) bilden und daß die Summe
der Volumina (76) der mit Carbon-Nanostrukturen
verfüllten Dosen (75) im Innenraum (12) des Spei-
cherbehälters (11) vor der ersten Beladung mit
Druckgas kleiner ist als das Nettoinnenvolumen
des Speicherbehälters (11). 10 15
18. Vorrichtung nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Dosenoberteil (77) und das Dosenunterteil
(80) jeweils einen Innenmantel (78; 81) und einen
Außenmantel (79; 82) aufweisen und daß sich der
Innenmantel (78; 81) und der Außenmantel (79; 82)
vor der ersten Beladung mit Druckgas zumindest
bereichsweise übergreifen. 20 25
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Carbon-Nanostrukturen zur Bildung der
Konglomerate (61) und/oder die Konglomerate (61)
selbst in einer gasdurchlässigen Matrix eingebettet
sind. 30
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Konglomerate aus Carbon-Nanostrukturen
eine Grundfläche oder einen Querschnitt aufwei-
sen, der kleiner oder gleich dem Innenquerschnitt
des Speicherbehälters (11) ist. 35 40
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorrichtung (20) zum Messen des Füll-
stands als Meßvorrichtung zur Messung der kern-
magnetischen Resonanz des im Speicherbehälter
(11) befindlichen Gases (60) ausgebildet ist. 45 50
22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorrichtung (20) zum Messen des Füll-
stands als Meßvorrichtung (21) zur Messung der
Massenströme des Druckgases ausgebildet ist. 50
23. Vorrichtung nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Meßvorrichtung (21) zur Messung der Mas-
senströme des Druckgases als Meßvorrichtung zur
Messung von thermischer Energieübertragung
ausgebildet ist.
24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorrichtung (20) zum Messen des Füll-
stands im Innenraum (12) des Speicherbehälters
(11) und/oder in der Nähe der Zuleitung und/oder
Ableitung (14) und/oder in der Zuleitung und/oder
Ableitung (14) selbst angeordnet ist.
25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Gasführungssystem (50) ein oder mehrere
Gasführungsrohre (51) und/oder einen Kanal oder
mehrere Kanäle aufweist.
26. Vorrichtung nach Anspruch 25,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Gasführungsrohr (51) als Filterrohr, insbe-
sondere aus einem offenporig gesinterten Metall,
ausgebildet ist.
27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 26,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Gasführungssystem (50) gasführende
Strukturen (52) aufweist, die in die Oberfläche der
Konglomerate (61) aus Carbon-Nanostrukturen
eingearbeitet sind und/oder die Konglomerate (61)
durchsetzen.
28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 27,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Gasführungssystem (50) zwischen den
einzelnen Konglomeraten (61) aus Carbon-Nano-
strukturen und/oder zwischen diesen und der Wand
(13) des Speicherbehälters (14) ausgebildet ist.
29. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 28,
dadurch gekennzeichnet,
daß der oder die Speicherbehälter (11) mit wenig-
stens einem Pufferspeicher (30) für das Druckgas
verbunden ist/sind.
30. Vorrichtung nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Pufferspeicher (30) mit der Heiz-/Kühlein-
richtung (40) verbunden ist.
31. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der An-
sprüche 1 bis 30
als Speichertank für Wasserstoff zum Betreiben ei-
ner Brennstoffzelle, insbesondere einer Brennstoff-
zelle zum Betreiben eines Motors für ein Fahrzeug.

Claims

1. Apparatus for storing pressurised gas, particularly hydrogen, having at least one closed storage container (11) which comprises at least one inlet and outlet (14) for the pressurised gas and has in its interior (12) a gas conveying system (50), the gas conveying system (50) being connected to the inlet and outlet (14) for the pressurised gas, and wherein a solid filling (60) for storing the pressurised gas is provided in the interior (12), **characterised in that the solid filling (60) is a filling of carbon nanostructures, in that the carbon nanostructures are combined to form larger cohesive conglomerates (61) with an apparent density which is at least partly higher than the original apparent density of the carbon nanostructures, and in that at least one apparatus (20) is provided for measuring the fullness level of the pressurised gas in the storage container (11).**
2. Apparatus according to claim 1, **characterised in that two or more storage containers (11) are provided.**
3. Apparatus according to claim 1 or 2, **characterised in that the storage container (11) is constructed as a pressurised container, particularly as a pressurised container for storing gases with a pressure of up to 150 bar.**
4. Apparatus according to one of claims 1 to 3, **characterised in that the inlet and outlet for the pressurised gas are constructed to be separate from one another.**
5. Apparatus according to one of claims 1 to 4, **characterised in that at least one filter element (15), preferably a microfilter, is provided in the inlet and/or outlet (14) for the pressurised gas.**
6. Apparatus according to one of claims 1 to 5, **characterised in that a heater/cooler (40) is provided for the interior (12) of the storage container (11).**
7. Apparatus according to claim 6, **characterised in that the heater/cooler (40) has an inlet connection (41) and/or outlet connection (42) for a heating/cooling medium formed in the wall (13) of the storage container (11), in that at least one channel (43) or a line is provided for the heating/cooling medium and in that the channel (43) or the line is connected to the inlet connection (41) and/or outlet connection (42).**
8. Apparatus according to one of claims 1 to 7, **characterised in that the storage container (11) is of multi-walled construction with a heating/cooling jacket.**
9. Apparatus according to one of claims 1 to 8, **characterised in that at least one temperature sensor (16) is provided for measuring the temperature prevailing in the interior (12) of the storage container (11) and the temperature sensor (16) is preferably mounted inside the solid filling (60).**
10. Apparatus according to one of claims 1 to 9, **characterised in that the carbon nanostructures are formed from nano-fibres and/or nano-tubes and/or nano-flakes.**
11. Apparatus according to one of claims 1 to 10, **characterised in that the carbon nanostructures have directed structures.**
12. Apparatus according to one of claims 1 to 11, **characterised in that the conglomerates (61) are formed by compressing the carbon nanostructures.**
13. Apparatus according to one of claims 1 to 12, **characterised in that the conglomerates (61) are formed from carbon nanostructures in the form of disc-shaped elements (65).**
14. Apparatus according to one of claims 1 to 12, **characterised in that the conglomerates (61) are formed in the shape of pellets and the pellets are, in particular, tablet-shaped or spherical.**
15. Apparatus according to one of claims 1 to 14, **characterised in that the carbon nanostructures are stored in a storage means (70) disposed in the interior (12) of the storage container (11) and in that the storage means (70) comprise a plurality of compartments (71).**
16. Apparatus according to claim 15, **characterised in that the compartments (71) of the storage means (70) are formed by separating plates (72) spaced from one another in the longitudinal direction of the storage container (11).**
17. Apparatus according to claim 16, **characterised in that two adjacent separating plates (72) form the upper part (77) and lower part (80) of a closed box (75) and in that the sum of the volumes (76) of the boxes (75) filled with carbon nanostructures in the interior (12) of the storage container (11) before the first charging with pressurised gas is less than the nett internal volume of the storage container (11).**
18. Apparatus according to claim 17, **characterised in that the upper part (77) of the box and the lower part (80) of the box each have an inner jacket (78; 81) and an outer jacket (79; 82) and in that the inner**

jacket (78; 81) and the outer jacket (79; 82) overlap with each other at least in parts before the first charging with pressurised gas.

19. Apparatus according to one of claims 1 to 18, **characterised in that** the carbon nanostructures for forming the conglomerates (61) and/or the conglomerates (61) themselves are embedded in a gas-permeable matrix. 5
20. Apparatus according to one of claims 1 to 19, **characterised in that** the conglomerates of carbon nanostructures have a base surface or a cross section which is less than or equal to the internal cross section of the storage container (11). 10
21. Apparatus according to one of claims 1 to 20, **characterised in that** the apparatus (20) for measuring the fullness level is constructed as a measuring device for measuring the nuclear magnetic resonance of the gas (60) contained in the storage container (11). 20
22. Apparatus according to one of claims 1 to 20, **characterised in that** the apparatus (20) for measuring the fullness level is constructed as a measuring device (21) for measuring the mass flows of the pressurised gas. 25
23. Apparatus according to claim 22, **characterised in that** the measuring device (21) for measuring the mass flows of the pressurised gas is constructed as a measuring device for measuring thermal energy transfer. 30
24. Apparatus according to one of claims 1 to 23, **characterised in that** the apparatus (20) for measuring the fullness level is itself disposed in the interior (12) of the storage container (11) and/or near the inlet and/or outlet (14) and/or in the inlet and/or outlet (14). 40
25. Apparatus according to one of claims 1 to 24, **characterised in that** the gas conveying system (50) comprises one or more gas conveying pipes (51) and/or a channel or a plurality of channels. 45
26. Apparatus according to claim 25, **characterised in that** the gas conveying pipe (51) is constructed as a filter tube, more particularly of an open-pored sintered metal. 50
27. Apparatus according to one of claims 1 to 26, **characterised in that** the gas conveying system (50) comprises gas conveying structures (52) which are incorporated in the surface of the conglomerates (61) of carbon nanostructures and/or run through the conglomerates (61). 55

28. Apparatus according to one of claims 1 to 27, **characterised in that** the gas conveying system (50) is formed between the individual conglomerates (61) of carbon nanostructures and/or is formed between the latter and the wall (13) of the storage container (14).
29. Apparatus according to one of claims 1 to 28, **characterised in that** the storage container or containers (11) is/are connected to at least one buffer store (30) for the pressurised gas.
30. Apparatus according to claim 29, **characterised in that** the buffer store (30) is connected to the heater/cooler (40).
31. Use of an apparatus according to one of claims 1 to 30 as a storage tank for hydrogen for operating a fuel cell, particularly a fuel cell for driving a motor for a vehicle.

Revendications

1. Dispositif de stockage d'un gaz comprimé notamment d'hydrogène comprenant au moins un réservoir (11), fermé ayant au moins une conduite d'alimentation et une conduite d'évacuation (14) pour le gaz comprimé et un système de guidage de gaz (50) dans le volume intérieur (12) du réservoir, le système de guidage de gaz (50) étant relié à la conduite d'alimentation et à la conduite d'évacuation (14) du gaz comprimé avec dans le volume intérieur (12) un remplissage de matière solide (60) prévu pour stocker le gaz comprimé, **caractérisé en ce que** le remplissage de matière solide (60) est un remplissage formé de nanostructures de carbone réunies pour former des conglomerats (61) cohérents, plus grands, avec au moins en partie vis-à-vis de la densité apparente initiale des nanostructures de carbone, une densité apparente plus élevée, et au moins un dispositif (20) est prévu pour mesurer le niveau de remplissage du gaz comprimé dans le réservoir (11).
2. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé par** deux ou plusieurs réservoirs (11).
3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le réservoir (11) est un réservoir sous pression notamment un réservoir sous pression pour stocker des gaz à une pression allant jusqu'à 150 bars.
4. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**

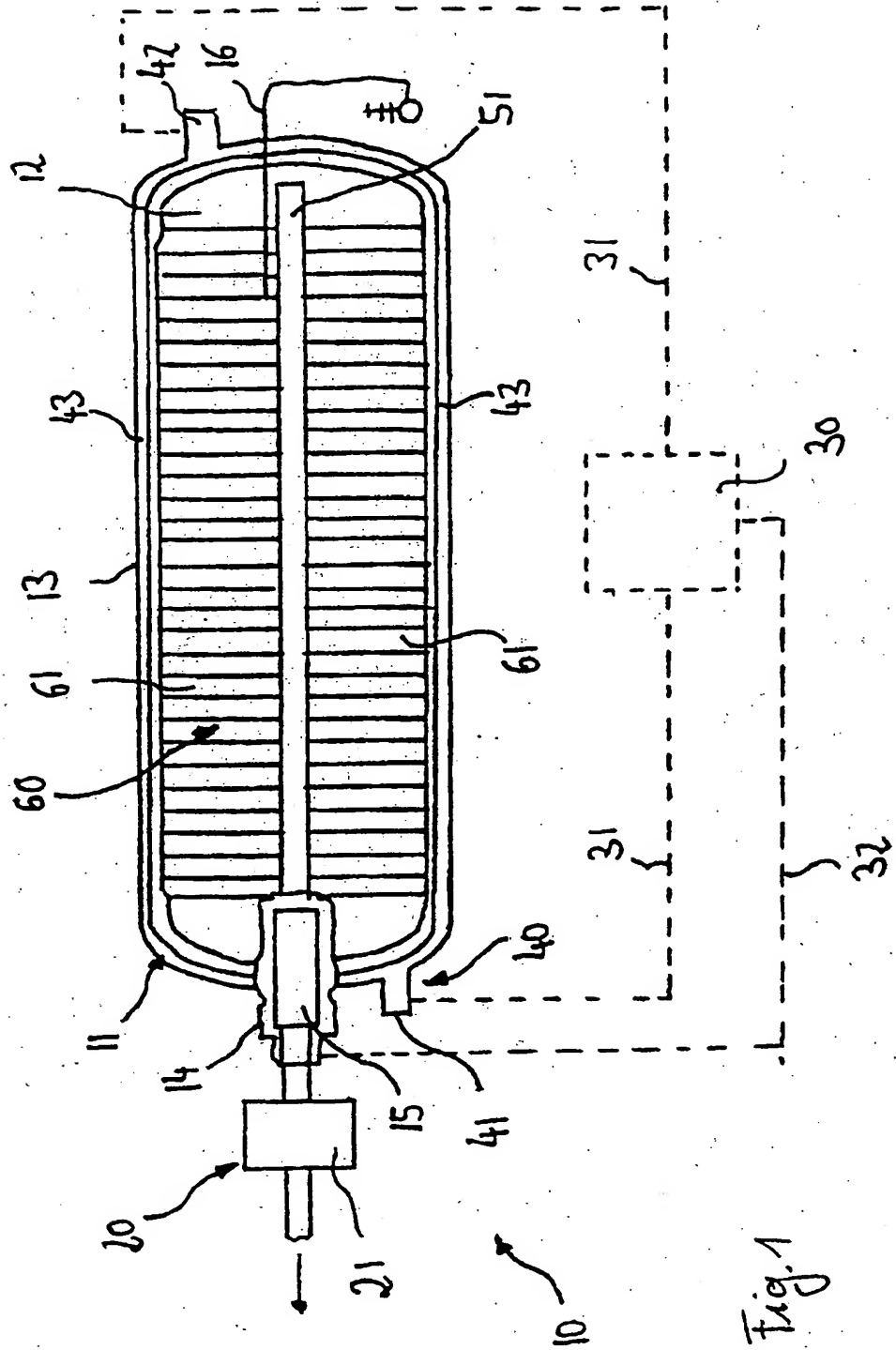
la conduite d'alimentation et la conduite d'évacuation du gaz comprimé sont réalisées séparément l'une de l'autre.

5. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la conduite d'alimentation et/ou la conduite d'évacuation (14) du gaz comprimé comporte au moins un élément de filtre (15) de préférence un micro-filtre.
6. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé par** une installation de chauffage/refroidissement (40) pour le volume intérieur (12) du réservoir (11).
7. Dispositif selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'installation de chauffage/refroidissement (40) comporte un ajutage d'entrée (41) réalisé dans la paroi (13) du réservoir (11) et/ou un ajutage de sortie (42) pour le fluide de chauffage/refroidissement, et au moins un canal (43) ou une conduite est prévu pour le fluide de chauffage/refroidissement, le canal (43) ou la conduite étant relié à l'ajutage d'entrée (41) et/ou l'ajutage de sortie (42).
8. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le réservoir (11) est un réservoir à plusieurs parois avec une chemise de chauffage/refroidissement.
9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé par** au moins un capteur de température (16) pour mesurer la température régnant dans le volume intérieur (12) du réservoir (11), le capteur de température (16) étant prévu de préférence à l'intérieur de la charge de matière solide (60).
10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** les nanostructures de carbone sont formées de nanofibres et/ou de nanotubes et/ou de nanoplaquettes.
11. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** les nanostructures de carbone sont des structures orientées.
12. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** les agglomérats (61) sont obtenus par compression des nanostructures de carbone.
13. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que**

les agglomérats (61) sont formés de nanostructures de carbone comme corps (65) en forme de rondelle.

- 5 14. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les agglomérats (61) sont réalisés sous forme de boulettes et les boulettes sont en forme de tablette ou de sphère.
- 10 15. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** les nanostructures de carbone sont placées dans une installation de stockage (70) dans la cavité (12) du réservoir (11) et l'installation de stockage (70) présente un certain nombre de compartiments (71).
- 15 16. Dispositif selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** les compartiments (71) de l'installation de stockage (70) sont formés par des tôles de retenue (72) réparties écartées dans la direction longitudinale du réservoir (11).
- 20 17. Dispositif selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** chaque fois deux tôles de retenue (72) voisines forment la partie supérieure (77) et la partie inférieure (80) d'une boîte fermée (71) et la somme des volumes (76) des boîtes (75) remplies de nanostructures de carbone dans le volume intérieur (12) du réservoir (11) est avant le premier remplissage de gaz comprimé inférieure au volume intérieur net du réservoir (11).
- 25 18. Dispositif selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** la partie supérieure (77) et la partie inférieure (80) d'une boîte comportent respectivement une enveloppe intérieure (78, 81) et une enveloppe extérieure (79, 82), et l'enveloppe intérieure (78, 81) et l'enveloppe extérieure (79, 82) se chevauchent au moins par zone avant le premier remplissage avec du gaz comprimé.
- 30 19. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** les nanostructures de carbone sont intégrées pour former les agglomérats (61) et/ou les agglomérats (61) sont intégrés eux-mêmes dans une matrice perméable au gaz.
- 35 20. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce que** les agglomérats de nanostructure en carbone ont une surface de base ou une section inférieure ou égale à la section intérieure du réservoir (11).
- 40
- 45
- 50
- 55

21. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 20,
caractérisé en ce que
le dispositif (20) pour mesurer le niveau de remplis-
sage est réalisé comme dispositif de mesure de la
résonance du noyau magnétique des gaz (60) con-
tenus dans le réservoir (11). 5
22. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 20,
caractérisé en ce que
le dispositif (20) pour mesurer le niveau de remplis-
sage est un dispositif de mesure (21) pour mesurer
le débit massique de gaz comprimé. 10
23. Dispositif selon la revendication 22,
caractérisé en ce que
le dispositif de mesure (21) est formé pour mesurer
le débit massique de gaz comprimé comme dispo-
sitif de mesure pour mesurer le transfert d'énergie
thermique. 15
24. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 23,
caractérisé en ce que
le dispositif (20) pour mesurer le niveau de remplis-
sage est lui-même prévu dans le volume intérieur
(12) du réservoir (11) et/ou à proximité de la con-
duite d'alimentation et/ou de la conduite d'évacua-
tion (14) et/ou de la conduite d'alimentation et/ou
de la conduite d'évacuation (14). 20
25. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 24,
caractérisé en ce que
le système d'alimentation en gaz (50) comporte un
ou plusieurs tubes de guidage de gaz (51) et/ou un
canal ou plusieurs canaux. 25
26. Dispositif selon la revendication 25,
caractérisé en ce que
le tube de remplissage de gaz (51) est réalisé com-
me tube de filtre notamment en une matière frittée
à pores ouverts. 30
27. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 26,
caractérisé en ce que
le système de guidage de gaz (50) comporte des
structures de guidage de gaz (52) qui sont usinées
dans la surface du conglomérat (61) formé de na-
nostructures de carbone et/ou traversant les con-
glomérats (61). 35
28. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 27,
caractérisé en ce que
le système de guidage de gaz (50) est réalisé entre
les différents conglomérats (61) de nanostructure
de carbone et/ou entre celle-ci et la paroi (13) du
réservoir (14). 40
29. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 28,
caractérisé en ce que
le ou les réservoirs (11) sont reliés à au moins un
réservoir tampon (30) pour le gaz comprimé. 45
30. Dispositif selon la revendication 29,
caractérisé en ce que
le réservoir tampon (30) est relié à une installation
de chauffage/refroidissement (40). 50
31. Application d'un dispositif selon l'une des revendi-
cations 1 à 30,
comme réservoir d'hydrogène pour alimenter une
pile à combustible, notamment une pile à combus-
tible entraînant un moteur de véhicule. 55



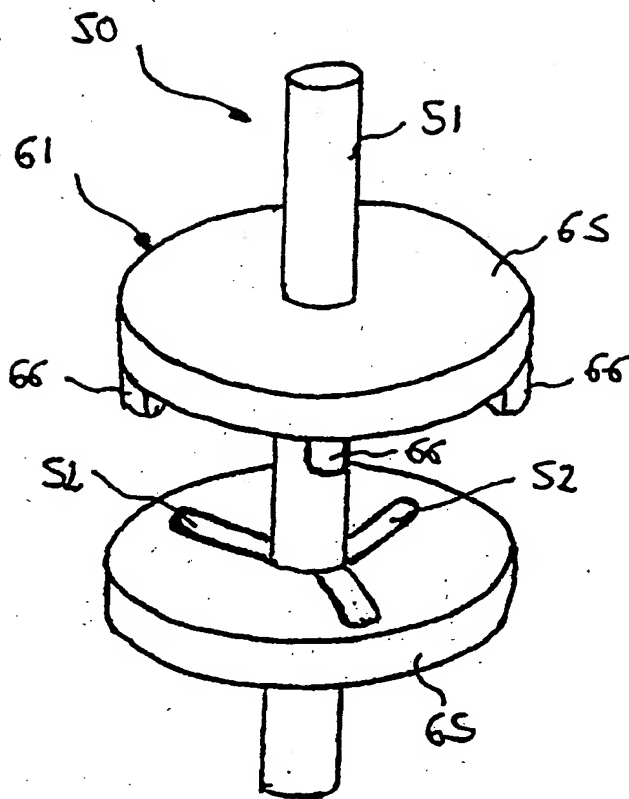
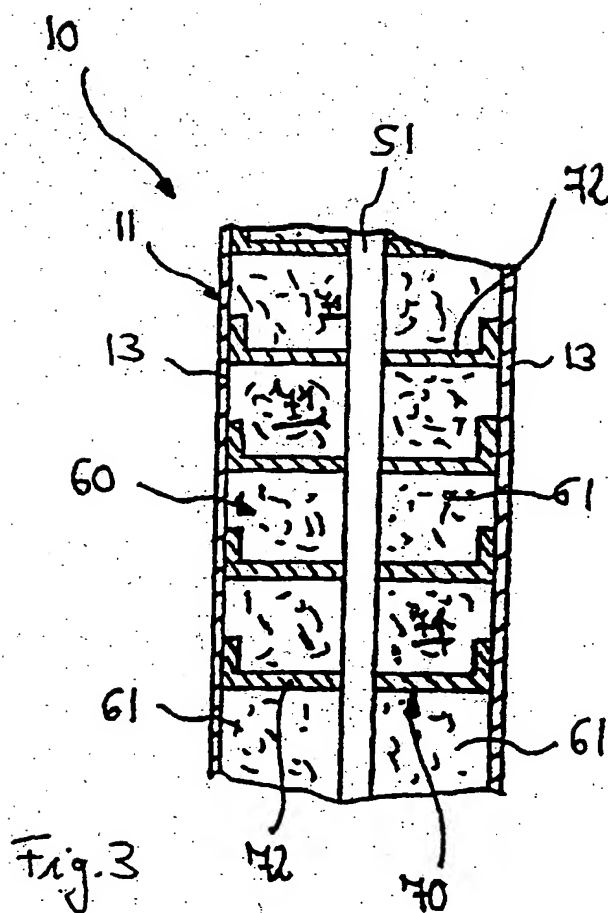


Fig. 2



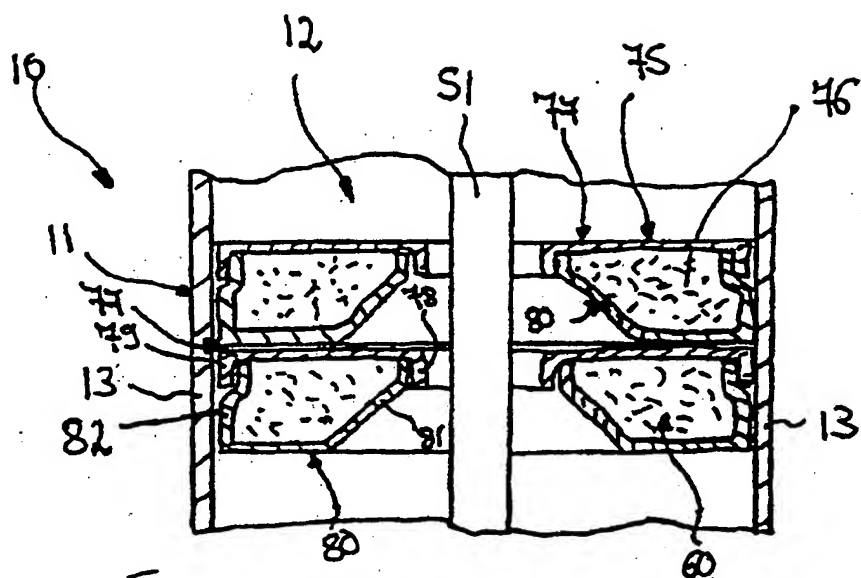


Fig. 4

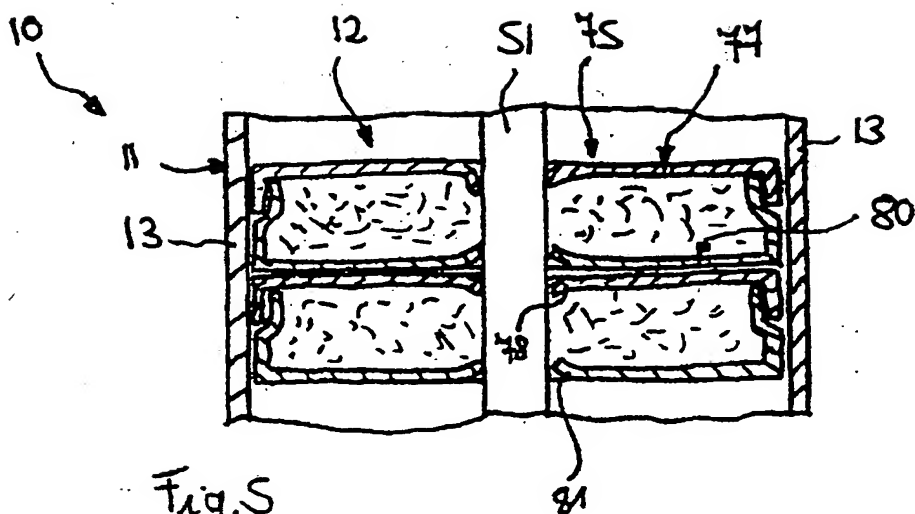


Fig. 5

DEVICE FOR STORING COMPRESSED GAS

021

Patent number: EP1141618
Publication date: 2001-10-10
Inventor: KLOS HOLGER DR (DE); SCHUETZ WALTER DR (DE)
Applicant: MANNESMANN AG (DE)
Classification:
- **International:** C01B3/00; F17C11/00; C01B3/00; F17C11/00; (IPC1-7): F17C11/00; C01B3/00
- **European:** C01B3/00D2C; F17C11/00D; Y01N6/00
Application number: EP19990967863 19991202
Priority number(s): WO1999DE03916 19991202; DE19981059654 19981215

Also published as:

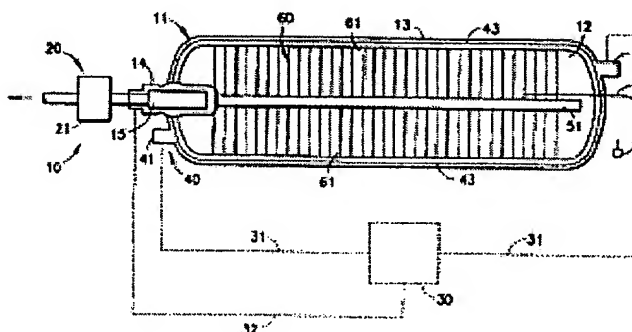
WO0039499 (A1)
US6432176 (B1)
DE19859654 (A)
EP1141618 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for EP1141618

Abstract of corresponding document: **US6432176**

A closed storage reservoir has at least one feed and discharge line for compressed gas and, in its interior, a gas flow control system which connects the feed and discharge line to a solid filling for storing the compressed gas in the interior. To ensure the highest possible specific storage capacity of the device and to enable the device to be used as a tank system for a fuel cell, the solid filling comprises carbon nanostructures which are joined to form larger, cohesive conglomerates. A device for measuring the filling level of the compressed gas in the storage vessel may be a device for measuring the nuclear magnetic resonance or a device for measuring the mass flow rates of the compressed gas. A temperature sensor and a heating/cooling device having an inlet connection piece and an outlet connection piece for a heating/cooling medium and a cooling passage connected to the connection pieces are provided in order to set a defined temperature in the storage vessel.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

DEVICE FOR STORING COMPRESSED GAS

Description of corresponding document: **US6432176**

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] 1. Field of the Invention

[0003] The present invention relates to a device for storing compressed gas, in particular hydrogen, having at least one closed storage vessel which has at least one feed and discharge line for the compressed gas and, in its interior, a gas flow control system, the gas flow control system being connected to the feed and discharge line for the compressed gas, and in which a solid filling for storing the compressed gas is provided in the interior.

[0004] The storage of hydrogen in normal pressure vessels presents particularly significant difficulties if the maximum possible filling density based on the vessel volume is to be achieved.

[0005] 2. Description of the Related Art

[0006] U.S. Pat. No. 4,964,524 discloses a device for storing compressed gas as described in the introduction, in which hydride-forming metal alloys form a fine particulate filling, having a storage capacity which is high with respect to the volume. However, this store has significant drawbacks, in particular on account of its high overall weight.

[0007] In recent times, there have been proposals to use what are known as carbon nanostructures to store gasses, in particular hydrogen. One such proposal can be found in WO 97/26082. The only statement made with regard to the technical design of storage device is that storage vessel is provided with a hydrogen storage bed. There are no indications as to the filling density of the nanostructure material.

[0008] In many applications in which stored hydrogen is to be used, it is imperative that it be possible to store the maximum possible quantity of gas with the smallest possible store volume and a small store weight (highest possible specific storage capacity). This requirement applies in particular to mobile applications, such as for example in hydrogen tanks for vehicles which are operated by fuel cells. Therefore, there is a need to further increase the storage capacity which it has hitherto been possible for storage devices for compressed gases, in particular hydrogen, to reach.

[0009] Furthermore, it is imperative, in particular when using storage devices as fuel tanks, for it to be possible to determine the current filling level of the storage device with compressed gas in a simple, inexpensive yet accurate way. The filling of mobile gas tanks is usually determined by determining the weight of the gas tank. With liquefied gas tanks, it is also possible to provide a strain gauge which is secured in linear fashion in the longitudinal direction of the gas tank on the outer wall of the gas tank, this gauge reacting to temperature changes in the region of the liquid level in the gas tank as a result of the formation of cold due to evaporation when the gas is removed, so that the current filling level can be approximately determined visually.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0010] Working on the basis of the above-mentioned prior art, the invention is based on the object of providing a device for storing compressed gas, i.e. non-liquefied gas, in particular hydrogen, in which the drawbacks described in the prior art are avoided. In particular, the invention is to refine a device of the type described in the introduction in such a manner that its specific storage capacity is significantly increased and, at the same time, it is also possible to accurately determine the current filling quantity of the storage vessel.

[0011] This object is achieved by a device for storing compressed gas wherein the solid filling is a filling of carbon nanostructures which are joined to form larger cohesive conglomerates, and wherein at least one device for measuring the filling level of the compressed gas in the storage vessel is provided.

[0012] The basic idea of the invention is, inter alia, that the storage capacity for the compressed gas is increased by the solid filling, which comprises carbon nanostructures, in the storage vessel, since more nanostructure material can be introduced into the predetermined storage volume of the storage vessel by the formation of cohesive conglomerates than has hitherto been possible by simply introducing the carbon particles with a nanostructure which were originally produced. At least some of the conglomerates have a significantly higher density (apparent density) than a loose bed of the nanostructure material. The storage device according to the invention can be used for both stationary and mobile applications. In particular, the device according to the invention is suitable for storing gaseous fuels, such as for example hydrogen or the like.

[0013] Furthermore, the device for measuring the filling level makes it possible to measure the filling level of the stored medium. The measured filling level values can be presented by means of suitable display means, so that a user is informed in good time of when the storage vessel needs to be topped up with compressed gas.

[0014] It is advantageously possible to provide two or more storage vessels. The number of storage vessels used may be varied as desired depending on the particular application and demand. The individual storage vessels may advantageously be connected to one another, so that only a single feed or

discharge line is required for the entire storage device.

[0015] Advantageously, the storage vessel may be designed as a pressure vessel, in particular as a pressure vessel for storing gases at a pressure of less than or equal to 150 bar. The invention is not restricted to any specific vessel geometries or vessel materials.

[0016] The storage vessel may, for example, be substantially cylindrical. A shape of this type is particularly suitable for storing compressed gases at high pressures. However, other vessel geometries are also possible. Particularly when using the storage device as a fuel tank for vehicles, it is not always possible on account of the installation space available in the vehicle to use a cylindrical vessel. Therefore, the cross section of the storage vessel may also, for example, be oval-shaped, flat or in the form of a storage cushion. The interior of the storage vessel may, by way of example, without implying any restriction, be circular in cross section.

[0017] The storage vessel may be of single-part or multipart design and/or of single-walled or multiwalled design. A specific design of the vessel can be selected individually depending on the particular requirement and application.

[0018] The vessel materials used may, for example, be suitable metals. However, it is also conceivable to produce the storage vessel from plastic, which may in particular be fiber-reinforced. The invention is not restricted to particular storage vessel materials. It is only important that the storage vessel overall be suitable for storing compressed gas at an operating pressure of preferably up to 150 bar.

[0019] In a further configuration, it is possible in each case to provide a separate feed line and discharge line for the compressed gas. A design of this nature may accelerate the charging and discharging operation of the storage vessel or storage vessels.

[0020] Preferably, at least one filter element, preferably a microfilter, is provided in the feed line and/or the discharge line for the compressed gas. A filter of this type reduces the undesirable discharge of particles of the solid filling from the storage vessel. Microfilters of this type preferably consist of hydrogen-resistant materials, for example of gas-permeable inorganic or organic polymer films, ceramic materials, inert gas-permeable sintered steels or the like.

[0021] In a further configuration, it is possible to provide a heating/cooling device for the interior of the storage vessel and/or the solid filling situated in the interior and/or the stored compressed gas. A heating/cooling device of this type can be used to set the optimum temperature for absorption during storage and desorption during discharging of the compressed gas in the carbon nanostructures in the storage vessel.

[0022] The heating/cooling device may advantageously have an inlet connection piece and/or outlet connection piece formed in the wall of the storage vessel for a heating/cooling medium. In this case, a passage or a line for the heating/cooling medium may be provided at least for heat exchange, the passage or the line being connected to the inlet connection piece and/or the outlet connection piece. Heat or cold can be fed into the storage vessel via a heating/cooling device designed in this manner by means of a suitable heating/cooling medium, for example a gas or a liquid. No particular design of the passage or line is required. For example, the passage or the line may be designed as open or closed systems, such as grooves, tubes or the like. Furthermore, it is possible for the channel or the line to be formed in the region of the vessel wall of the storage vessel. In a case of this type it is possible, for example if the storage vessel is of multi-walled design, for the at least one passage or the line to be formed between the vessel outer wall and the vessel inner wall, as a heating/cooling jacket. As a result, the heating/cooling medium flowing through the passage or the line does not come into contact with the carbon nanostructures situated inside the storage vessel. However, it is also conceivable for the at least one passage or the line of the heating/cooling device to extend through the solid filling. In this case, the passage or the line may, for example, be of star-shaped, helical or any other desired configuration. The invention is not restricted to particular embodiments of the passage or the line. In principle, direct heat exchange is also possible, in particular if a gas which is of the same type as the stored gas is used as heating/cooling medium, as is explained in more detail below.

[0023] Preferably, it is possible to provide at least one temperature sensor for measuring the temperature prevailing in the interior of the storage vessel, which sensor is expediently arranged inside the solid filling, but may also be accommodated in a cavity which is not filled by the nanostructure material.

[0024] In a further configuration, the solid filling is formed from a number of individual conglomerates of carbon nanostructures. In this way, the individual conglomerates may initially be produced independently of one another and can then be combined to form a finished storage system.

[0025] Advantageously, at least some conglomerates are compacted to an apparent density which is higher than the apparent density of the carbon nanostructures which were originally in loose form. In this way, it is possible to store a large quantity of compressed gas with a relatively small storage volume of the storage vessel, since more storage mass is introduced into the predetermined storage volume of the storage vessel than would be possible by simply introducing storage mass. In this context, the term apparent density is understood as meaning the weight with respect to the volume of the conglomerate. It is advantageously possible to increase the apparent density of the conglomerates produced from the particles of carbon nanostructure material which were originally in loose form to at least 1.5 times, preferably at least double the original apparent density. The original apparent density is usually approximately 1.0 g/cm³, so that the desired values during the compaction are preferably minimum

densities of 1.5 or 2.0 g/cm³, respectively.

[0026] Surprisingly, despite the compaction which has taken place, the storage capacity with respect to the weight of the carbon nanostructure material is retained as far as possible. This leads to the storage capacity based on the volume of the storage device designed according to the invention rising substantially in accordance with the increase in the apparent density of the conglomerates.

[0027] Compaction of the carbon nanostructures entails a further significant advantage, which consists in the fact that the individual particles are forcibly held together, so that in this way, when the storage vessel is discharged, undesirable discharge of extremely small particles with the gas flow removed is prevented. This is because the escape of particles into downstream equipment or the environment could under certain circumstances lead to technical problems or be contrary to emission regulations concerning extremely small particles.

[0028] The carbon nanostructures are advantageously formed from nanofibers and/or nanotubes and/or nanoshells. Preferably, however, the carbon nanostructures are in the form of nanofibers. This form is dealt with in particular in the text which follows. However, the invention is not restricted to the carbon nanostructures being in the form of nanofibers.

[0029] In a further configuration, the carbon nanostructures may have an oriented structure.

[0030] In a preferred configuration, the carbon nanostructures are of helical design. This helical structure may, for example, be described as being in the form of a "spiral staircase". Therefore, the helical carbon nanofibers initially have an outer structure running in the longitudinal direction, in the form of the helix line and, in addition, an inner structure. This inner structure, which in the exemplary embodiment of the "spiral staircase" would form the individual "steps", comprises individual graphite planes in which the compressed gas, for example the hydrogen, is stored. On account of its large number of edges, a structure of this type has considerable advantages with respect to the storage charging and discharging.

[0031] A further advantageous type of carbon nanostructures is constructed in the form of small tubes, preferably with an external diameter of, for example, 35 nm and an internal diameter of, for example, 10 nm, so that the wall thickness is of the order of magnitude of about 10 nm. The inner structure of the fibers has graphite planes which are arranged in a fishbone design. In this case, the graphite planes may be partially connected, in the manner of a bridge, to the opposite side across the inner cavity.

[0032] To achieve advantageous storage of compressed gas, the carbon nanostructures may be activated. Activation of this type has the purpose of modifying the surface of the carbon nanostructures in such a way that the compressed gas can then be incorporated in the individual graphite planes of the inner structure. The compressed gas may be incorporated physically or chemically, in a similar form as with metal hydrides. The activation of the carbon nanostructures is advantageously effected by a suitable reaction gas.

[0033] As a result of the fact that the carbon nanostructures have an oriented structure, particularly in the case of fiber-like carbon nanostructures, a denser macroscopic structure is achieved. In particular, by suitable ordering, it is possible to minimize spaces between the individual carbon nanostructures, resulting overall in an increase in the apparent density of the carbon nanostructures. Furthermore, it is possible, by ordering of the carbon nanostructures, to control an expansion of the carbon nanostructures which occurs as a result of the charging with compressed gas in a targeted way. While unordered fibers expand, for example, in three dimensions, ordered fibers expand substantially only in one dimension. However, the expansion in only one dimension can easily be taken into account by suitable filling of the storage vessel with the carbon nanostructures.

[0034] In a further configuration, the conglomerates are formed by additional pressing of the carbon nanostructures. The pressing ensures mechanical linking of the carbon nanostructures.

[0035] Advantageously, the conglomerates of carbon nanostructures may be designed as disk-like bodies. Disk-like bodies of this type can easily be produced, for example by pressing. Furthermore, the individual disks can easily be stacked on top of one another, so that practically the entire storage vessel volume can be filled up. This further increases the specific storage capacity of the storage device.

[0036] Depending on requirements, it is also conceivable for the individual disk-like bodies to be spaced apart from one another by suitable spacers. The height of the spacers may, for example, be in the [μm]m range up to the cm range. This makes it possible for the compressed gas which is fed into the storage vessel via the feed line, in particular the hydrogen, to flow around the conglomerates of carbon nanostructures, which are designed as disk-like bodies, from all sides, leading to improved storage of the compressed gas in the carbon nanostructures. The disk-like bodies may preferably be designed with a basic area which corresponds to the cross section of the vessel. Naturally, as described in more detail below, it is possible for the basic area of the disk-like bodies also to be selected to be smaller.

[0037] In a further configuration, the conglomerates may be designed in the form of pellets. These pellets are preferably designed in the form of spheres or tablets, so that they have good flow characteristics when being introduced into the storage vessel. The pellets may be produced, for example, by means of a suitable stamping press or extrusion process. It is advantageously possible to use pellets of different sizes and/or geometries. The result is a particularly high filling density, since the remaining volume which is not filled up by solid bodies inside the storage vessel is minimal.

[0038] In a further configuration, the carbon nanostructures may be mounted in a bearing device arranged in the interior of the storage vessel. In this case, the bearing device preferably has a number of

compartments. A bearing device of this type has the advantage that it can initially be produced, in a simple and inexpensive manner, in a separate working step. Furthermore, the conglomerates of carbon nanostructures which serve as the solid filling, after they have been produced, can easily be fitted into the bearing device. This overall system comprising bearing device and solid filling may then be introduced into the storage vessel of the storage device as a modular unit without presenting any difficulties.

[0039] Advantageously, the compartments of the bearing device are formed by baffle plates which are at a distance from one another in the longitudinal direction of the storage vessel. Baffle plates of this type have a number of advantages. For example, first of all they prevent segregation of the carbon nanostructures with any admixing which is to take place over the compartments delimited by two adjacent baffle plates. Furthermore, in the event of vessels fracturing in the event of an accident, the baffle plates prevent the carbon nanostructures from also being able to be discharged without obstacle together with the compressed gas. Furthermore, the baffle plates may be produced in combination with the conglomerates of carbon nanostructures in the form of dimensionally stable pellets, which are then easy to introduce into the storage vessel. Furthermore, as well as a radially oriented supply or discharge of energy, the baffle plates also promote an axially oriented exchange of energy. Finally, the baffle plates, which may be produced from a gas-carrying and/or gas-permeable material, also facilitate gas transfer in the radial direction, since during discharging operations the carbon nanostructure layers which adjoin the surface of the baffle plates are the layers which are predominantly discharged or charged. Baffle plates of this type are described for a metal hydride store for example in U.S. Pat. No. 4,446,111, the content of disclosure of which is to this extent incorporated in the present description.

[0040] In a further configuration, it is possible for in each case two adjacent baffle plates to form the top part and the bottom part of a closed canister. Preferably, the sum of the volumes of the canisters filled with carbon nanostructures in the interior of the storage vessel prior to the initial charging with compressed gas is smaller than the net internal volume of the storage vessel.

[0041] The canisters are each completely filled with the conglomerates of carbon nanostructures. In this way, each canister contains the same quantity of carbon nanostructures. Since, moreover, the canisters are closed, very simple and safe handling is possible. These canisters are, for example, substantially in the form of a flattened cylinder, so that they can easily be mounted in the interior of the storage vessel. The canisters preferably have a central aperture, through which, for example, a gas flow control tube of the gas flow control system is guided.

[0042] The canisters are advantageously designed in such a way that, when the storage vessel is completely filled with the canisters, the volume of all the canisters which have been introduced in total is smaller than the net internal volume of the storage vessel itself. In this context, the term net internal volume is understood as meaning the internal volume of the storage vessel minus the volume of the gas flow control system and the heating/cooling device which is optionally present. The volume difference should be at least as great as the specific increase in volume of the carbon nanostructure material after it has been charged and discharged a number of times compared to the original uncharged state. This ensures that the carbon nanostructure material in the charged state can expand readily without the storage vessel being damaged.

[0043] Preferably, the canister top part and the canister bottom part each have an inner shell and an outer shell, the inner shells and the outer shells engaging over one another at least in regions prior to the initial charging with compressed gas. The design of the canisters makes it possible for them to be deformed as a result of an expansion of the carbon nanostructure material.

[0044] In this case, the canisters are advantageously designed in such a way that they keep the carbon nanostructures in disk form enclosed between the canister bottom part and the canister top part even in the deformed state. This prevents uncontrolled accumulation of material within the storage vessel during operation. The canister bottom parts and top parts can be used as suitable heat baffles during the charging and discharging operation. Canisters of this type have already been disclosed in U.S. Pat. No. 4,667,815 in connection with metal hydride stores, so that the content of disclosure of this document is to this extent incorporated in the description of the present invention.

[0045] In a further configuration, the carbon nanostructures, in order to form the conglomerates, and/or the conglomerates themselves may be embedded in a gas-permeable matrix. The matrix material used is preferably gas-permeable chamber, pore or embedding systems. For example, embedding in a polymer, for example in styropor is conceivable, ensuring both microscopic binding of the carbon nanostructures and macroscopic incorporation in styropor pores. Gas-permeable binders can also be used as matrix material.

[0046] Advantageously, the conglomerates of carbon nanostructures may have a basic area or cross section which is smaller than or the same size as the internal cross section of the storage vessel. In this way it is possible, depending on requirements, to ensure an optimum filling of the storage vessel with carbon nanostructure material. Particularly if the basic area or the cross section of the conglomerates of carbon nanostructures is smaller than the internal cross section of the storage vessel, a gap which can be used as a flow passage for the compressed gas to be stored or alternatively for a heating/cooling medium is formed between the vessel wall and the solid filling of carbon nanostructure material. For this purpose it is possible, for example, for a partial quantity of the stored gas to be guided out of the vessel in a circuit, to be cooled or heated in a heat exchange and then to be returned to the vessel.

[0047] In a further configuration, the device for measuring the filling level is designed as a measuring device for measuring the nuclear magnetic resonance of the gas in the storage vessel.

[0048] This creates the possibility of measuring the filling level of the stored medium directly. Other than the type of medium stored and the temperature, there is no need for any particular additional knowledge of further values and data relating to the medium, such as pressure or its filling history.

[0049] The basic idea of this measuring device consists in measuring the nuclear magnetic resonance (NMR) of the compressed gas in order to determine the filling level. This makes use of the principle that some atomic nuclei, such as for example those of hydrogen, have a nuclear magnetic moment (nuclear spin). This interacts with an external magnetic field. In the case of hydrogen, which is considered in more detail at this point in order to improve understanding by way of example but without restricting the invention to hydrogen, the magnetic moment can establish itself parallel or antiparallel to the applied magnetic field through the external magnetic field. These two options differ in terms of energy, so that two different energy levels exist. These energy levels are differently occupied in thermal equilibrium, meaning that there are more nuclear spins in the lower energy level than in the upper energy level. The quantitative distribution over the two energy levels is dependent only on the type of medium employed and on its temperature. If energy is then supplied to this system in the form of electromagnetic radiation, the quantity of energy supplied corresponding to the difference between the two energy levels, nuclear spins are transferred from the lower energy level to the upper energy level. The result can be recorded and evaluated and transmitted in terms of the actual filling of the storage vessel.

[0050] Therefore, by measuring the nuclear magnetic resonance in a partial volume of the storage vessel covered by the measurement, it is possible to extrapolate with regard to the total volume so as to determine the filling level of the compressed gas stored in the storage vessel using the currently prevailing quantity of atomic nuclei of the compressed gas situated in this vessel. This merely requires suitable calibration with regard to the storage volume present in each case so that the measured values determined can each be assigned to specific filling levels.

[0051] The measuring device preferably has a measuring head which records a specific partial volume of the storage vessel, which is filled with the compressed gas and the carbon nanostructure material in the same way as the remaining regions of the storage vessel. A static magnetic field and an alternating electromagnetic field are present in the measuring head, the field lines of the static magnetic field and of the alternating electromagnetic field being perpendicular to one another. The static magnetic field is used to set the nuclear spins at their different energy levels. The alternating electromagnetic field, the level of which corresponds to the energy difference between the energy levels, causes nuclear spins to be transferred from the lower energy level to the upper energy level. The energy difference between the energy levels is directly proportional to the alternating electromagnetic field applied. The more nuclear spins there are inside the measuring head, the more energy can be absorbed, so that the absorbed energy is also directly proportional to the number of nuclear spins. Therefore, a measuring device of this type determines and evaluates, as one parameter, a measured value which is representative of the energy absorption caused by nuclear magnetic resonance. The higher the measured value, the higher the filling level of the compressed gas stored in the storage vessel. By suitable calibration, it is possible to assign specific filling levels, based on the storage vessel which is present, for the stored compressed gas to the individual measured values.

[0052] In a further configuration, the device for measuring the filling level may be designed as a measuring device for measuring the mass flow rates of the compressed gas. Since the masses of the compressed gas are of interest in particular when using the storage device as a fuel tank in combination with fuel cells, the mass flow rate of the compressed gas can be measured directly by this measuring device, so that errors which could occur, for example, with a pure volumetric flow measurement are avoided. This is because parameters such as temperature, pressure and density also play a role in the case of volumetric flow measurement.

[0053] Advantageously, the measuring device for measuring the mass flow rates of the compressed gas may be designed as a measuring device for measuring the thermal energy transfer in a gas flow. Measuring devices of this type are known as anemometers. In these anemometers, heat is supplied to the compressed gas and the corresponding temperature profile is measured. The heat is absorbed by the gas molecules flowing past as molecular vibration. Consequently, the heat which is removed is directly proportional to the number of gas molecules and therefore proportional to the mass. All systems operate thermoresistively. Response times of less than 1 msec are possible when the anemometers are introduced into the flow of the compressed gas. This allows accurate measurement of the mass flow rate and therefore, by guiding a mass balance, also allows the filling level in the storage vessel to be determined. A series of different measurement methods which are based on the anemometry principle are described by way of example below. However, it will be clear that the invention is not restricted to the examples described.

[0054] In one embodiment, the measuring device for measuring the mass flow rates may be designed as a calorimeter. In a calorimeter of this type, a heating element is arranged symmetrically between two temperature sensors. When no gas is flowing, a symmetrical temperature profile is formed. Therefore, the temperature difference between the two temperature sensors is zero. The heating element is supplied with current, but after it has reached the desired temperature and no heat is dissipated, the current supply is

also set at zero. When compressed gas is flowing through, the heat which has already been provided is dissipated by the flowing compressed gas, and a temperature difference is established between the two temperature sensors. The mass flow rate can be described using the known parameter of the heat supplied, the temperature difference and the heat capacity.

[0055] In another configuration, the measuring device for measuring the mass flow rates may be designed as a hot-wire anemometer. The basic principle of the hot wire anemometer is based on removing heat from the heated wire by the compressed gas flowing around it. This leads to cooling and therefore to a change in resistance. This change in resistance is proportional to the mass of medium which has flowed through. The principle of the hot wire anemometer is particularly suitable for constant and known medium temperatures. Therefore, it can be employed particularly advantageously if a separate temperature sensor is also present in the storage vessel of the storage device.

[0056] A further example of a suitable measuring device for measuring the mass flow rates is, for example, what is known as a hot film anemometer. In this case, the compressed gas flows around two temperature-sensitive resistors which form part of a bridge circuit. The downstream resistor is heated by the current on account of the resistance ratio selected. The other resistor adopts the gas temperature. The heating current is predetermined by an electrical control unit in such a way that a constant temperature difference is established between the heated resistor and the temperature of the compressed gas. Consequently, in this case too the electrical current is proportional to the mass flowing past.

[0057] In a further embodiment, two thermoresistive resistors are brought into contact with the compressed gas. Both are heated. Medium flows around one of these resistors, while the other is situated in an area without flow. The temperature difference is used to measure the mass flow rate.

[0058] Furthermore, it is also conceivable for a single thermoresistive resistor to be heated for a specific time and then to be cooled by the compressed gas flowing past. The cooling time can then be used as a measure of the mass flow rate.

[0059] The device for measuring the filling level may advantageously be arranged in the interior of the storage vessel and/or in the vicinity of the feed line and/or discharge line and/or in the feed line and/or discharge line itself. It is advantageous to arrange the device for measuring the filling level in the interior of the storage vessel if the filling level measurement is carried out by means of a measuring device for measuring the nuclear magnetic resonance. When using a measuring device for measuring the mass flow rate of the compressed gas, this device is preferably arranged in the feed line and/or the discharge line itself or alternatively in its immediate vicinity.

[0060] In a further configuration, the gas flow control system may have one or more gas flow control tubes and/or one or more passages. The compressed gas which is to be stored is conveyed from the feed line into all regions of the interior of the storage vessel through the gas flow control tube or the gas flow control tubes or the passage or the passages, so that it can be stored in the carbon nanostructure material as far as possible simultaneously at numerous locations of the storage vessel interior. Advantageously, the gas flow control system may have gas flow control structures which are machined into the surfaces of the conglomerates of carbon nanostructures and/or penetrate through the conglomerates. Structures of this type may, for example, be protruding webs which serve as spacers between the conglomerates or machined grooves through which the compressed gas can preferentially flow. Furthermore, the gas flow control structures may be designed as formations which pass through the conglomerates, for example as holes or the like, forming flow paths for the gas. If holes of this type are arranged coaxially in succession in the individual conglomerates, it is expediently also possible, through a passage created in this way, to introduce a filter tube for the vessel, which is connected to the feed and/or discharge line, which is fitted with valve means, for the gas. The grooves or channels may, for example, be arranged helically or in a star shape.

[0061] Preferably, the gas flow control system may be formed between the individual conglomerates of carbon nanostructures and/or between these conglomerates and the wall of the storage vessel. This ensures that the compressed gas to be stored is flushed around the carbon nanostructures from all sides, this shortening the storage time and further improving the specific storage capacity.

[0062] In a further configuration, the storage vessel or vessels may be connected to a buffer store for the compressed gas. A buffer store of this type contains a certain quantity of compressed gas which can be used for states of high gas consumption which are limited in terms of time. If the storage device is used, for example, in combination with a fuel cell for a vehicle, the compressed gas situated in the buffer store, in particular hydrogen, can be used, for example, when the engine of the vehicle driven by the fuel cell is being accelerated. At these times, an increased quantity of compressed gas is required for a limited time.

[0063] Advantageously, the buffer store may be connected to the heating/cooling device. In this case, the compressed gas situated in the buffer store-if it is not required-can also be used to heat or cool the interior of the storage vessel. In this case, an additional heating/cooling medium would be surplus to requirements.

[0064] The storage device according to the invention which has been described above may advantageously be used as a storage tank for hydrogen for operating a fuel cell, in particular a fuel cell for operating an engine for a vehicle. In this case, by way of example, applications in the field of passenger automobiles or also in the field of commercial vehicles, such as buses or the like, are conceivable.

Naturally, the invention is not restricted to this type of application. By way of example, applications in the

computer industry are also conceivable. Particularly in the case of laptops, the power capacity of the batteries has hitherto been limited to only a few hours. This power limit could be increased enormously by the use of fuel cells in combination with a storage device according to the invention as described above. A fuel cell system for use in a laptop is in principle no different from larger systems, for example those used in buses. The only difference lies in the throughput level.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0065] FIG. 1 shows a diagrammatic cross-sectional view of a device according to the invention for storing compressed gas.

[0066] FIG. 2 shows a diagrammatic perspective view of conglomerates of carbon nanostructures in the form of disk-like bodies.

[0067] FIG. 3 shows a diagrammatic cross-sectional view of an excerpt from a storage vessel in which a bearing device is provided.

[0068] FIG. 4 shows a diagrammatic cross-sectional view of the excerpt of a storage vessel in which a different embodiment of the bearing device is shown, with the state prior to the initial charging of the storage vessel with compressed gas being illustrated, and

[0069] FIG. 5 shows a diagrammatic cross-sectional view of an excerpt of the storage vessel as shown in FIG. 4, with the storage vessel being in a state which results after it has been charged and discharged with compressed gas a number of times.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PRESENTLY PREFERRED EMBODIMENTS

[0070] FIG. 1 shows a device 10 for storing compressed gas which has a closed storage vessel 11. The storage vessel 11 has a vessel wall 13 which delimits an interior 12 for accommodating a solid filling 60. The storage vessel 11 also has a feed and discharge line 14, via which it can be charged with compressed gas and compressed gas can be discharged. To prevent an undesirable discharge of particles of the solid filling 60 from the storage vessel 11, a filter element 15, which is designed as a microfilter, is provided in the feed and discharge line 14. The temperature in the interior 12 of the storage vessel 11 is determined by means of a temperature sensor 16.

[0071] The device 10 for storing compressed gas also has a heating/cooling device 40, which is formed from an inlet connection piece 41, an outlet connection piece 42 and a cooling passage 43. The inlet connection piece 41 and the outlet connection piece 42 are formed in the vessel wall 13 of the storage vessel 11 and are connected to a source for a heating/cooling medium, which is not shown. By way of example, water may be used as a suitable heating/cooling medium. The cooling passage 43, which is situated between an outer wall and an inner wall of the vessel wall 13, which is of multi-walled design, and surrounds the interior 12 in the form of a jacket, is connected to the inlet connection piece 41 and the outlet connection piece 42, so that the heating/cooling medium flows through the cooling passage 43 and therefore contributes to cooling of the storage vessel 11 and its interior 12.

[0072] The solid filling 60 situated in the interior 12 of the storage vessel 11 comprises a number of conglomerates 61 of carbon nanostructure material, the conglomerates having an apparent density which is higher than the apparent density of the originally loose particles of the carbon nanostructures. The carbon nanostructures are preferably in the form of carbon nanofibers. These compacted conglomerates 61 of carbon nanostructures increase the specific storage capacity in the storage vessel 11.

[0073] The conglomerates 61 of carbon nanostructures have a gas flow control tube 51, which is part of a gas flow control system 50 (FIG. 2), passing through it. The gas flow control tube 51 is connected to the feed and discharge line 14. The compressed gas flowing into the storage vessel 11 is conveyed to the individual conglomerates 61, via the gas supply tube 51, so that it can be stored therein. When the storage vessel 11 is being discharged, the stored compressed gas is transported in the opposite direction, via the gas flow control tube 51, to the feed and discharge line 14. For this purpose, the gas supply tube 51 should be provided with suitable openings in its wall. It is expediently designed as a filter tube, for example consisting of an open-pore sintered metal.

[0074] To measure the filling level of the compressed gas in the storage vessel 11, there is a device 20 for measuring the filling level, which in the present exemplary embodiment is designed as a measuring device 21 for measuring the mass flow rate of the compressed gas. The measuring device 21 for measuring the mass flow rate is arranged in the immediate vicinity of the feed and discharge line 14 of the storage vessel. In this way, it is possible to make accurate statements about the filling level of the compressed gas in the storage vessel.

[0075] Depending on the particular application, for example if the device 10 for storing compressed gas is used as a tank store for hydrogen for operating a fuel cell for the engine of a motor vehicle, it may be appropriate to additionally provide a buffer store 30 for additional compressed gas. Since it is not absolutely necessary to provide a buffer store 30 of this type, the buffer store 30 and the corresponding lines are illustrated in dashed form in FIG. 1. The buffer store 30 is connected to the feed and discharge line 14 via a line 32. In this way it is possible, for example if the vehicle being driven by the fuel cell is being accelerated, to provide additional compressed gas from the buffer store 30 during the acceleration. According to the exemplary embodiment shown in FIG. 1, the buffer store 30 is also connected, via lines 31, to the inlet connection piece 41 and the outlet connection piece 42 of the heating/cooling device 40. In

this way, the compressed gas situated in the buffer store 30 can also be used to heat or cool the storage vessel 11 and/or the solid filling 60 situated therein.

[0076] FIG. 2 shows a further embodiment of the solid filling 60, which is in the form of conglomerates 61 of carbon nanostructure material. In this case, the conglomerates 61 are designed as disk-like bodies 65 which are subjected to a pressing operation during their production. The disk-like bodies may-but do not have to be arranged spaced apart from one another by means of suitable spacers 66. Furthermore, the disk-like bodies 65 may have gas flow control structures 52, which in the lower of the two disk-like bodies illustrated are of star-shaped design. Furthermore, the disk-like bodies 65 have a continuous opening, through which a gas flow control tube 51 is guided, in their center.

[0077] The gas flow control tube 51, the gas flow control structures 52 and the spacers 66 form part of the gas flow control system 50, by means of which the compressed gas is brought into communication with the solid filling 60 of carbon nanostructure material. The spacers 66 and the gas flow control structures 52 ensure that the compressed gas is passed simultaneously and uniformly into all regions of the solid filling 60, so that uniform storage of the compressed gas in the storage vessel 11 is achieved. The diameter of the disk-like bodies 65 may be less than or equal to the internal diameter of the storage vessel 11. Particularly if a smaller diameter is selected for the disk-like bodies 65, it is possible to create a further passage between the vessel wall 13 and the edge of the disk-like bodies 65, via which passage the compressed gas can be conveyed in order to be stored in the solid filling 60.

[0078] FIG. 3 shows a further embodiment of the device 10 according to the invention for storing compressed gas. A bearing device 70 which has a number of compartments 71 is provided in the interior 12 of the storage vessel 11. The compartments 71 are formed by baffle plates 72 which are spaced apart from one another in the longitudinal direction of the storage vessel 11. In their central region, the baffle plates 72 each have an aperture through which the gas flow control tube 51 is guided. The individual compartments 71 are filled with the solid filling 60, which is formed by conglomerates 61 of carbon nanostructure material. To charge or discharge the storage vessel 11, the compressed gas is introduced into or discharged from the interior 12 of the storage vessel 11 via the gas flow control tube 51. Suitably designing the gas flow control tube 51, for example as a filter tube, ensures that the compressed gas flowing in can in each case flow into the individual compartments 71, where it can be stored in the carbon nanostructures.

[0079] FIGS. 4 and 5 show a further exemplary embodiment of the device 10 for storing compressed gas.

[0080] As can be seen in particular from FIG. 4, inside the storage vessel 11 there is a bearing device 70 which has a number of canisters 75. The canisters 75 each comprise a canister top part 77 and a canister bottom part 80. The canister bottom part 80 has an outer shell 82 and an inner shell 81. The canister top part 77 likewise has an inner shell 78 and an outer shell 79. The outer shell 79 and the inner shell 78 of the canister top part 77 in each case engage over the outer shell 82 and the inner shell 81 of the canister bottom part 80. The inner shell 81 of the canister bottom part 80 has a conical section, or more accurately a section which is in the form of a truncated cone. This design of the canisters 75 ensures that, when the storage vessel 11 is completely filled with the canisters 75, the volume 76 of all the canisters 75 which have been introduced in total is less than the net internal volume of the storage vessel 11. This ensures that the solid filling 60 can expand during the charging and discharging of compressed gas without this causing damage to the storage vessel 11.

[0081] If the solid filling 60 comprising carbon nanostructure material expands while it is being charged with compressed gas, the result is a permanent deformation of the canister top part 77 and of the canister bottom part 80. This deformation is illustrated in FIG. 5. It can be seen that those parts of the canisters 75 which lie in the vicinity of the gas flow control tube 51 have stretched out and are bearing tightly against the gas flow control tube 51. It can clearly be seen that this ensures that the solid filling 60, which is distributed in the form of disks, cannot be deposited in an uncontrolled manner between the individual disks. This is an important condition if permanent deformation of the vessel walls 13 of the storage vessel 11 is to be prevented. As a result, the canisters 75 illustrated in FIGS. 4 and 5 can be used both as direct packing for the solid filling 60 and to safely transport the solid filling 60. Furthermore, the canisters 75 are easy to introduce into the bearing device 70, thus allowing rapid fitting of the solid filling 60 in the storage vessel 11.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)